

基于 P&T-GC-MS 技术的甲醇试剂中苯系物本底研究

王巧云^{*1}, 张海宇¹, 王海燕¹, 马名扬²

(1. 广东轻工职业技术大学, 广东 广州 510300;

2. 中国广州分析测试中心 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 苯系物是衡量水质的重要指标之一, 是水环境监测优先管控的主要污染物。生活饮用水, 尤其水源地水中通常并不希望检出苯系物, 这些水体中苯系物的含量一般不高, 浓度在方法检出限附近。因此分析过程所用试剂, 尤其是标样配制必不可少的甲醇中是否存在苯系物杂质, 存在情况如何, 对水中低浓度苯系物的准确测定非常关键。吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法 (P&T-GC-MS) 具有较好的分离度和灵敏度, 且进样量少、干扰小, 是水中痕量苯系物检测的优选方法。本研究基于 P&T-GC-MS 法, 开展甲醇试剂的苯系物本底研究, 探索实验室常用甲醇试剂中的苯系物杂质对定量结果的影响程度和影响规律, 为环境监测相关工作和研究提供数据支持。

关键词: 甲醇试剂; 苯系物; 本底研究; 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法 (P&T-GC-MS); 痕量分析

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)01-0097-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0385

Background Study on Benzene Analogies in Methanol Reagent by Purge and Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry WANG Qiao-yun^{*1}, ZHANG Hai-yu¹, WANG Hai-yan¹, MA Ming-yang² (1. Guangdong Industry Polytechnic University, Guangzhou 510300, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract: Benzene analogies are main indicators for assessing water quality and are prioritized pollutants for water environmental monitoring and control. The occurrence of benzene analogies in drinking water, particularly in source water, is generally considered to be undesirable. The concentrations of benzene analogies in such water bodies are typically low, with test results close to the detection limits of analytical methods. Therefore, the meticulous consideration of benzene analogies as impurities in the reagents utilized during sample analysis is imperative for the precise detection of these compounds at minimal concentrations in authentic samples. As an essential reagent for preparing standard samples of benzene analogies, methanol should be given special attention. The Purge and Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (P&T-GC-MS), with its good separation, high sensitivity, low sample injection volume, and minimal interference, is an optimal method for detecting trace amounts of benzene analogies in water. Based on the P&T-GC-MS method, this study investigated the background levels of benzene analogies in several commonly used methanol reagents in laboratories, explored the influence of benzene analogies on quantitative results, and provided data support for related environmental monitoring research.

Key words: methanol reagent; benzene analogies; background study; Purge and Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (P&T-GC-MS); trace analysis

苯系物是苯及其衍生物的总称, 广义上的苯系物包括全部芳香族化合物。环境监测领域常用“苯系物”一词代替单环芳烃。水环境中最常见的苯系物通常为苯的一元和二元取代物, 如苯、甲

苯、乙苯、二甲苯 (包括邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯)、苯乙烯、异丙苯等, 它们的生产和使用量占芳烃总量的 90% 以上, 作为染料、塑料合成纤维、医药、涂料、农药等生产的原料和溶剂广泛

收稿日期: 2024-08-14; 修回日期: 2024-09-10

基金项目: 广东省环境资源利用与保护重点实验室开放基金项目 (KLEPRU-202421); 广东省教育厅 2022 年度普通高校重点领域专项项目 (2022ZDX4067); 2023 广东轻工职业技术学院大学生创新性科研项目 (XSKYL202333); 2023 年度广东省职业院校双创教指委教育教学改革项目 [粤职创新创业教育委 (2024) 2 号-24]。

作者简介: 王巧云 (1981-), 女, 湖南永州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境标准物质研究, 环境痕量有机污染物监测及检测技术, E-mail: 2017000042@gdip.edu.cn。

应用于商业和工业领域。苯系物中苯是世界卫生组织(WHO)公布的具有致癌、致畸、致突变作用的有害污染物^[1],其他几种苯系物对人体和水生物均有不同程度的毒性^[2-4]。苯系物主要通过石油泄露、化工废水排放、大气沉降等途径进入水环境中。我国《地表水环境质量标准》^[5]规定了苯系物的浓度限值,其与世界卫生组织(WHO)的饮用水标准完全一致。苯系物是水环境监测优先管控的重要污染物,是衡量地表水(河流)污染程度、饮用水水质质量的主要指标之一。苯系物的准确测定对于环保部门掌握区域河流污染状况、饮用水水质质量、保障区域用水安全,以及调整区域宏观政策等,均具有重要意义。

水中苯系物的分析方法常用的有顶空-气相色谱法^[6]、顶空-气相色谱-质谱联用法^[7,8]、吹扫捕集-气相色谱法^[9]、吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法^[10-16]、固相微萃取-气相色谱法^[17,18]以及固相微萃取-气相色谱-质谱联用法^[19,20]。在其他分析条件相同的情况下,气相色谱-质谱联用法的分离度远大于气相色谱法,且对于水中挥发性有机污染物(VOCs)的分析,吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法的标准曲线拟合度优于顶空进样及其他前处理方法与气相色谱-质谱的联用技术,回收率也更高^[21]。吹扫捕集法还具有进样量少、对挥发性有机物的富集效率高,受基质干扰影响小,污染小等优势^[22],因此吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法(P&T-GC-MS法)被越来越多地应用于水质和土壤中VOCs的分析。

除了配制标样,采用P&T-GC-MS法对水中的苯系物进行分析时,前处理过程并不需要引入有机溶剂。VOCs标准储备液和标准工作溶液为了便于保存,一般用纯甲醇稀释。GB 3838—2002^[5]和GB 5749—2022^[23]中规定的苯系物限量标准较高,但这些标准值的合理性及其水质基准推荐值已引起科研界关注和探讨^[24]。水质的好坏关系民众健康安全,生活饮用水,尤其水源地水中通常并不希望检出苯系物,这些水体中苯系物的含量一般不高,浓度在方法检出限附近。因此分析过程所用试剂中是否存在苯系物本底,存在情况如何,对低浓度苯系物的准确测定非常关键。甲醇试剂由于生产工艺的特点,主要存在少量烷烃、醇、醛、酮、醚、酯等有机杂质。同时,甲醇属于极性有机溶剂,极易被污染,也容易吸附有机气体。若用于配制标准工作溶液的甲醇中本身存

在少量苯系物杂质,或被污染,这些苯系物本底将通过标准曲线影响水质分析结果。本研究基于P&T-GC-MS法,开展甲醇试剂的苯系物本底研究,探索实验室常用的甲醇试剂品牌中苯系物杂质的存在现状,及其对定量结果的影响程度和影响规律,为环境监测相关工作和研究提供数据支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AQUATEk 100 型液体自动进样器(100 位样品盘,40 mL VOA 玻璃样品瓶)、Stratum 9800 型吹扫捕集浓缩仪(美国 Teledyne Tekmar 公司);DB-624 型色谱柱(60 m×250 μm×1.4 μm, -20~260 °C)、7890A/5975C 型气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 科技有限公司)。

甲醇中 8 种苯系物混合标准溶液:苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯和异丙苯(1 000 μg/mL, Ultra Scientific, 美国 Agilent 科技有限公司);内标:甲醇中 1,2-二氯苯-*d*₄(2.0 mg/mL, 美国 AccuStandard 公司)。

甲醇试剂:H 甲醇(美国产,HPLC 级,纯度≥99.99%);M 甲醇(德国产,Ultra HPLC 级,纯度≥99.9%);C 甲醇(美国产,GC 农残级,纯度≥99.9%);Y 甲醇(国产,GC 纯,纯度≥99.9%);以上甲醇试剂批次随机,且均为生产日期在 3 个月内的试剂。纯水:屈臣氏蒸馏水。

1.2 仪器参考条件

1.2.1 吹扫捕集仪参数设置

吹脱气:阀温与传输线温度均为 150 °C;吹脱气体:高纯氮气(纯度≥99.999%)。吹扫流量 40 mL/min,吹扫总时间 11 min;干吹时间 1 min;预脱附温度 245 °C,脱附温度 250 °C,脱附时间 2 min;烘烤温度 260 °C,烘烤时间 5 min;进样量 5.00 mL。

1.2.2 气相色谱质谱联用仪参数设置

气相色谱:进样口温度 230 °C,载气:氮气,恒流 1.0 mL/min,分流比 10:1。升温程序:75 °C 起温,保持 10 min,以 20 °C/min 的速率升至 220 °C,保持 5 min。

质谱参数:EI 源,离子源温度 230 °C,四级杆 150 °C;离子化能量 70 eV,传输线温度 250 °C;溶剂延时 3 min,扫描模式:全扫(Scan)和单扫(SIM)模式,其中 Scan 模式扫描范围:35 ~

350 amu;SIM 模式扫描离子详见表 1。

1.2.3 P&T-GC-MS 法分析参数

吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法 (P&T-GC-MS) 分析参数见表 1。

表 1 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法 (P&T-GC-MS) 分析参数

Tab.1 Purge and trap-gas chromatograph-mass spectrometry (P&T-GC-MS) analysis parameters					
Compound	Sample volume/mL	Dilution multiple	P&T injection volume/mL	Quantitative ions (m/z)	Auxiliary qualitative ions (m/z)
Benzene	50.0	1	5.00	78	77, 51
Toluene	50.0	1	5.00	91	92
Ethylbenzene	50.0	1	5.00	91	106
m,p-Xylene	50.0	1	5.00	91	106
o-Xylene	50.0	1	5.00	91	106
Styrene	50.0	1	5.00	104	78, 103
Isopropylbenzene	50.0	1	5.00	105	120

2 结果与讨论

2.1 空白试验

以 1.2 所示的 P&T-GC-MS 法分析条件,用纯水做空白试验,得到试剂空白图(图 1a),与苯系物混合标样图(图 1b)对比可知,纯水中未检出 8 种苯系物,对后续的实验研究不造成干扰。

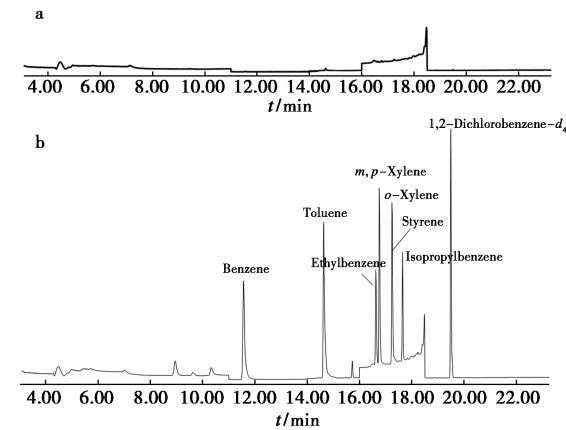


图 1 空白试剂(纯水)(a)和苯系物标样(b)的色谱图

Fig.1 Chromatograms of blank reagent (pure water) (a) and benzene analogies (b)

2.2 不同品牌甲醇试剂的苯系物本底情况对比

通过调查,选择市场占有率高且检测实验室 VOCs 分析普遍使用的 4 种典型甲醇试剂,即 H、C、M 和 Y 甲醇作为主要研究对象。分别取 1.00

mL 新开封的 1.1 中所述 4 种甲醇试剂,用纯水定容至 100.00 mL,配制成浓度为 7.9 mg/mL 的 4 种甲醇-水溶液(按甲醇密度 0.79 g/mL 计算),再上机测试。质谱 Scan 模式识别结果显示:C 甲醇中存在苯、氯仿,其他溴代和氯代烷烃、酮等杂质;M 甲醇:存在酯类,如乙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯等,并有少量的烷烃和酮类杂质;Y 甲醇:存在氯仿,少量溴代和氯代烷烃;H 甲醇杂质相对较少,仅有极少量溴代和氯代烷烃杂质存在,且响应低。质谱 SIM 模式分析结果(图 2)显示,4 种品牌的甲醇试剂均不同程度地检测到苯系物,其中 C 甲醇中苯的响应非常高;Y 试剂中除苯外,其他苯系物的响应都高于其他 3 种试剂;M 甲醇的单扫图中除苯系物外,尚有其他多种杂质峰,H 甲醇的苯系物相对较少。4 种甲醇试剂的苯系物响应

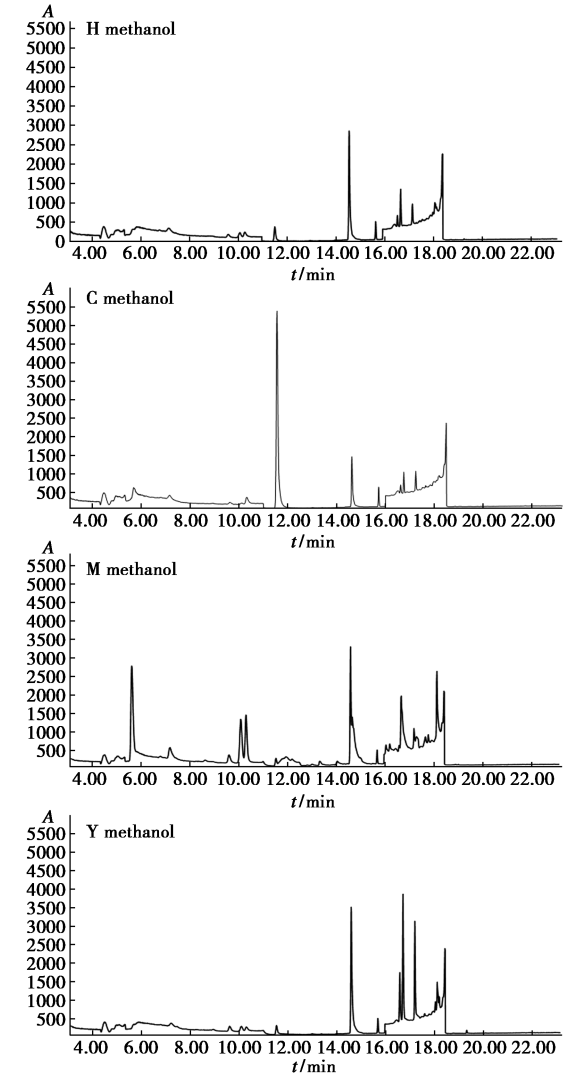


图 2 4 种甲醇-水溶液的苯系物色谱图(单扫图)

Fig.2 Chromatograms (SIM) of benzene analogies for four methanol reagents in water

表 2 4 种甲醇-水溶液中的苯系物响应

Tab.2 Peak area of benzene analogies for four methanol reagents in water

R.T./ min	Compound	Peak area			
		C	H	M	Y
11.55	Benzene	139 650	12 205	2 442	3 748
14.63	Toluene	46 154	23 466	38 802	67 018
16.63	Ethylbenzene	4 912	2 837	1 683	12 353
16.76	<i>m,p</i> -Xylene	17 214	10 226	29 816	56 911
17.24	<i>o</i> -Xylene	6 187	4 050	3 712	16 381
17.25	Styrene	1 296	631	1 442	7 588
17.66	Isopropylbenzene	/	/	/	/
Total(8 benzene analogies)		215 413	53 415	77 897	163 999

情况见表 2,从峰面积结果看,H 甲醇的苯系物总量最少。综合图 2 和表 2 的结果,H 甲醇是苯系物本底相对较少的甲醇试剂。

2.3 标准溶液的配制

以苯系物响应相对较少的 H 甲醇配制苯系物标准储备溶液和内标储备液。

苯系物标准储备液:用 0.25 mL 移液器准确移取 0.100 mL 8 种苯系物混合标准溶液,用 H 甲醇定容至 10.00 mL,得到浓度为 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的苯系物标准储备液。

内标储备液:用 1.00 mL 移液管移取 1.00 mL 1,4-二氯苯- d_4 至 10.00 mL H 甲醇中,得到浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 的内标储备液。

内标工作溶液:用 1.00 mL 移液管移取 0.50 mL(200 $\mu\text{g/mL}$)的内标储备液至 100.00 mL 纯水中,得到 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的内标工作溶液,临用现配。

2.4 标准曲线

配制两套标准曲线,其中配制标准曲线 A 所用的 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液由苯系物标准储备液经 H 甲醇稀释而成,配制标准曲线 B 所用的 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液由苯系物标准储备液经纯水稀释而成,具体情况如下。

标准曲线 A:取 1.00 mL 2.3 中的苯系物标准储备液,用 H 甲醇定容至 100.00 mL,得到 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液。分别取 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mL(0.100 $\mu\text{g/mL}$)的标准工作溶液,用 H 甲醇定容至 100.00 mL,得到浓度为 0.020、0.050、0.100、0.200、0.500、1.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列,并在每个浓度点的溶液中加入 25 μL 内标工作溶液。标准曲线 A 各浓度点的标准工作溶液取样量即为 H 甲醇的引入量,最高浓度点引入的甲醇试剂量最大,为 1.00 mL(内标引入的甲醇忽略不计)。

标准曲线 B:取 1.00 mL 2.3 中的苯系物标准储备液,用纯水定容至 100.00 mL,得到 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液。分别取 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mL(0.100 $\mu\text{g/mL}$)标准工作溶液,用纯水定容至 100.00 mL,得到浓度为 0.020、0.050、0.100、0.200、0.500、1.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列,并在每个浓度点的溶液中加入 25 μL 内标工作溶液。标准曲线 B 配制过程引入的甲醇来自配制 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液时移取的 1.00 mL 苯系物标准储备液,因此最高浓度点引入的甲醇试剂量最大,仅 10 μL (内标引入的甲醇忽略不计)。

将两套标准曲线的系列溶液分别上机测试。以苯系物浓度与内标物浓度的比值为横坐标,以苯系物定量离子峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标进行线性拟合。其中,间二甲苯和对二甲苯的保留时间重叠,定量离子也相同,此两种化合物合并计算浓度和峰面积。将每套标准曲线的最低浓度点平行测定 7 次,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》^[25],由 $DL = st_{(n-1,1-\alpha)}$ 计算苯系物的方法检出限,其中, s 为 7 次平行测量的标准偏差,当测量次数 $n=7$ 时,99%的置信区间($\alpha=0.01$)水平下查表得 $t=3.14$ 。两套标准曲线中各化合物的线性、检出限及定量下限结果见表 3。

表 3 两套标准曲线中 8 种苯系物的线性方程、相关系数及检出限

Tab.3 Linear equations, correlation coefficients and detection limits of 8 benzene analogies for two calibration curves

Item	Compound	Linear equation	Correlation coefficient	Detection limit/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Calibration curve A	Benzene	$y=0.476x-0.0279$	$r=0.9992$	0.0092
	Toluene	$y=0.470x-0.0597$	$r=0.9985$	0.0080
	Ethylbenzene	$y=0.202x+9.22\times 10^{-3}$	$r=0.9999$	0.0082
	<i>m,p</i> -Xylene	$y=0.190x+0.0227$	$r=0.9999$	0.0078
	<i>o</i> -Xylene	$y=0.118x+6.00\times 10^{-3}$	$r=0.9999$	0.0083
	Styrene	$y=0.109x+1.86\times 10^{-3}$	$r=0.9995$	0.0049
	Isopropylbenzene	$y=0.186x+0.0116$	$r=0.9997$	0.0067

续表

Item	Compound	Linear equation	Correlation coefficient	Detection limit/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Calibration curve B	Benzene	$y=0.486x-0.0247$	$r=0.9996$	0.0086
	Toluene	$y=0.477x+0.0600$	$r=0.9990$	0.0073
	Ethylbenzene	$y=0.228x-5.81\times10^{-3}$	$r=0.9991$	0.0081
	<i>m,p</i> -Xylene	$y=0.215x-2.81\times10^{-3}$	$r=0.9993$	0.0052
	<i>o</i> -Xylene	$y=0.125x+1.70\times10^{-5}$	$r=0.9996$	0.0071
	Styrene	$y=0.111x+1.09\times10^{-3}$	$r=0.9994$	0.0052
	Isopropylbenzene	$y=0.201x-3.09\times10^{-3}$	$r=0.9997$	0.0058

由表 3 可知,两套标准曲线的相关系数 r 均在 0.998 5 以上,符合 HJ 639—2012^[12] 中相关系数需大于等于 0.990 的要求。A、B 两套标准曲线的线性和方法检出限未有显著差异。由于两套标准曲线的配制方式不同,引入的甲醇试剂量有差异,体现在标准曲线上的影响是:标准曲线 B 引入的甲醇较少,同种苯系物在该系列标准曲线中

的斜率略高于标准曲线 A,截距略低于标准曲线 A。用 0.060、0.120、0.450 和 0.900 $\mu\text{g/L}$ 这 4 个空白加标样开展两套标准曲线定量差异的对比研究,得到表 4 的数据结果。整体来看,用标准曲线 A 或 B 定量,不同浓度加标样的回收率均在 73.3%~112% 范围内,符合挥发性有机物分析的要求。

表 4 不同标准曲线的苯系物回收率定量结果

Tab.4 Recovery rates of benzene analogies calculated by different calibration curves

Compound	Spiked concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery		Spiked concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery	
		Valued by calibration curve A	Valued by calibration curve B		Valued by calibration curve A	Valued by calibration curve B
Benzene	0.060	85.0%	95.0%	0.120	85.0%	90.2%
Toluene	0.060	73.3%	75.0%	0.120	93.9%	95.1%
Ethylbenzene	0.060	90.0%	105.0%	0.120	90.9%	94.3%
<i>m,p</i> -Xylene	0.120	75.8%	98.5%	0.240	95.0%	98.7%
<i>o</i> -Xylene	0.060	85.0%	102.0%	0.120	99.1%	104.0%
Styrene	0.060	85.0%	91.7%	0.120	84.3%	84.3%
Isopropylbenzene	0.060	73.3%	88.3%	0.120	98.4%	107.0%

Compound	Spiked concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery		Spiked concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery	
		Valued by calibration curve A	Valued by calibration curve B		Valued by calibration curve A	Valued by calibration curve B
Benzene	0.450	104.0%	101.0%	0.900	97.7%	101.0%
Toluene	0.450	106.0%	101.0%	0.900	104.0%	99.4%
Ethylbenzene	0.450	106.0%	102.0%	0.900	112.0%	101.0%
<i>m,p</i> -Xylene	0.900	103.0%	97.4%	1.800	109.0%	101.0%
<i>o</i> -Xylene	0.450	106.0%	102.0%	0.900	106.0%	101.0%
Styrene	0.450	105.0%	104.0%	0.900	102.0%	101.0%
Isopropylbenzene	0.450	95.2%	91.9%	0.900	107.0%	101.0%

由于两个标准曲线的斜率和截距略有差异,导致低浓度的加标样(如 0.060 $\mu\text{g/L}$)用标准曲线 A 定量时得到的结果偏低于标准曲线 B 的定量结果。当加标浓度逐渐增加,至 0.120 $\mu\text{g/L}$ 和 0.450 $\mu\text{g/L}$ 时,用两条标准曲线得到的定量结果差异逐渐缩小。至 0.900 $\mu\text{g/L}$ 的高浓度加标样,用标准曲线 A 定量时得到的结果变为略高于标准曲线 B 的定量结果(图 3)。这是由于标准曲线 A 的低浓度端受甲醇的苯系物本底影响较大,分析低浓度加标样时,会导致定量结果偏低。而标

准曲线的中、高浓度苯系物的仪器响应本来就高,甲醇引入的苯系物本底对其影响很小,甚至可以忽略不计。因此,为减少甲醇的本底影响,后续研究以标准曲线 B 进行定量计算。

2.5 精密度和准确度试验

采用空白加标方式进行精密度和准确度试验。用注射器分别取 50 和 500 μL (0.100 $\mu\text{g/mL}$)的标准工作溶液,制备浓度分别为 0.050 和 0.500 $\mu\text{g/L}$ 的加标样。按 1.2 中分析方法进样分析,并平行测定 6 次,用标准曲线 B 进行定量。

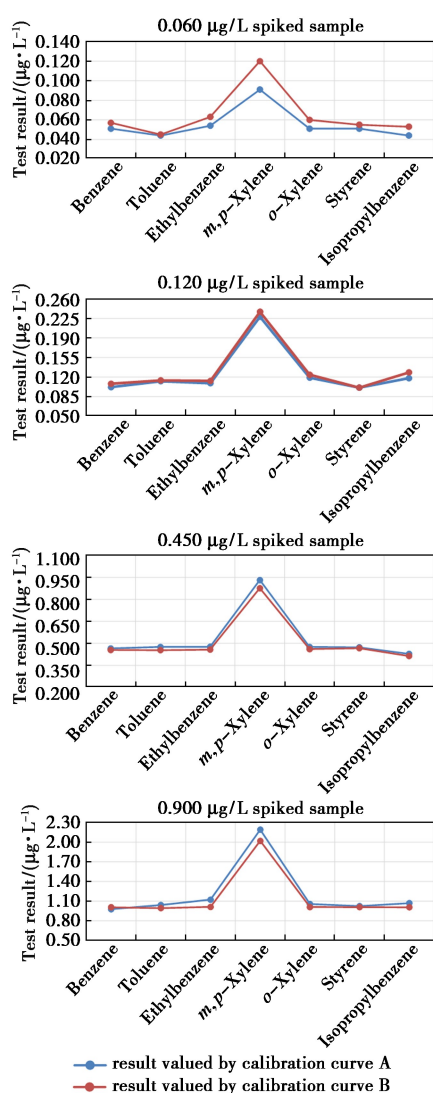


图 3 两套标准曲线对不同加标样的定量结果

Fig.3 Quantitative results of different spiked samples by two calibration curves

苯系物加标样品在两种不同浓度下测定的相对标准偏差(RSD)范围是 3.2%~9.6%。0.050 µg/L 加标样的回收率为 69.0%~125%, 0.50 µg/L 加标样的回收率为 96.0%~112%。

2.6 样品测定

2.6.1 甲醇试剂中苯系物的测定

用标准曲线 B 将表 2 中的峰面积进行定量计算,结果如表 5 所示。这是标准曲线 A 最高浓度点(1.00 µg/L)引入 1 mL 甲醇时,所引入的苯系物的量。除异丙苯外,其他化合物均有检出。Y 甲醇的苯系物总含量最高,浓度介于 0.022~0.534 µg/L 之间。C 甲醇中苯含量非常高,为 0.599 µg/L。H 甲醇的苯系物总量最少。而标准曲线 B 最高浓度点引入的 H 甲醇仅有 10 µL。将 10 µL H 甲醇定容至 100.00 mL 纯水中,用标准

曲线 B 定量该甲醇-水溶液,8 种苯系物均未检出。因此,8 种苯系物标准工作溶液用纯水配制时,完全可以避免甲醇中苯系物本底带来的影响。

表 5 5 种甲醇-水溶液中苯系物的含量^注

Tab.5 Concentrations of benzene analogies in four methanol reagents in water

Sample	Compound	Concentration/(µg·L ⁻¹)			
		Y methanol	C methanol	M methanol	H methanol
1% methanol in water	Benzene	0.022	0.599	ND	0.058
	Toluene	0.257	0.167	0.135	0.069
	Ethylbenzene	0.110	0.043	ND	0.024
	<i>m,p</i> -Xylene	0.534	0.152	0.273	0.085
	<i>o</i> -Xylene	0.262	0.093	0.053	0.058
	Styrene	0.130	ND	ND	ND
	Isopropylbenzene	ND	ND	ND	ND

注:ND 表示低于方法检出限,未检出。

2.6.2 水样中苯系物的测定

采集 4 个饮用水源地水样,及 3 个城市地表水样,按 1.2 的试验条件进行分析。4 个饮用水源地水样及其平行样均未检出 8 种苯系物。3 个城市地表水样测定结果见表 6,除苯乙烯和异丙苯外,其他苯系物均有检出。

表 6 自来水样中苯系物的测定结果^注

Tab.6 Test results of benzene analogies in tap waters

Compound	Concentration in water sample/ (µg·L ⁻¹)			Recovery/ %
	S-1	S-2	S-3	
Benzene	0.282	0.154	ND	92.5
Toluene	0.464	0.540	0.168	82.5
Ethylbenzene	0.515	0.328	0.245	112.0
<i>m,p</i> -Xylene	0.312	0.420	0.288	108.9
<i>o</i> -Xylene	0.275	0.184	0.197	125.0
Styrene	ND	ND	ND	98.3
Isopropylbenzene	ND	ND	ND	115.0

注:ND 表示低于方法检出限,未检出。

3 结论

3.1 由于制备工艺及溶剂的极性特性,甲醇试剂中不可避免地存在少量的苯系物及其他有机杂质,不同厂家生产的甲醇中苯系物杂质含量存在差异。用甲醇配制的苯系物标准工作溶液易于保存,但引入的甲醇试剂可能影响水样中苯系物的准确测定。因此,痕量分析用的苯系物标准工作溶液应用纯水配制,且现用现配。

3.2 甲醇试剂中苯系物本底的存在使标准曲线

的斜率略有降低、截距增加,容易导致低浓度样品的测定值低于实际值,对生活饮用水,尤其是水源水这类本身苯系物含量在检出限左右的水样测定结果影响较大。

3.3 P&T-GC-MS 法灵敏度高,水样检测前应充分验证分析用纯水,尤其甲醇试剂是否符合分析要求,做好实验室空白。此外,甲醇溶剂不能储存在挥发性有机物分析前处理室。用开封后的甲醇试剂配制苯系物标样时,应预先验证甲醇试剂的苯系物本底情况。

参考文献:

- [1] ATSDR, 2024. Toxicological profile for benzene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=40&tid=14#bookmark01>.
- [2] ATSDR, 2017. Toxicological profile for toluene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=161&tid=29#bookmark01>.
- [3] ATSDR, 2010. Draft toxicological profile for ethylbenzene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=383&tid=66#bookmark01>.
- [4] ATSDR, 2010. Toxicological profile for xylene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=421&tid=74>.
- [5] GB 3838—2002. Surface Water Environment Quality Standard, 2002-06-01.
GB 3838—2002. 地表水环境质量标准, 2002-06-01.
- [6] HJ 1067—2019. Water Quality—Determination of Benzene and its Analogies—Headspace/Gas Chromatography, 2020-03-24.
HJ 1067—2019. 水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法, 2020-03-24.
- [7] Chen H, Han Y, Wang X, Zhong M, Jing W. *Acta Pedolog. Sin.*, 2013, **50**(5): 991-996.
陈虹, 韩勇, 王曦, 钟明, 靳伟. 土壤学报, 2013, **50**(5): 991-996.
- [8] Wu J Y, Lai Y Z. *Phys. Test. Chem. Anal., Part B*, 2016, **52**(5): 593-598.
吴鉴原, 赖永忠. 理化检验(化学分册), 2016, **52**(5): 593-598.
- [9] Yang X L, Li Y H, Wang Y J, Liu T T, Wang L W. *Water Res. Prot.*, 2012, **28**(3): 72-74.
杨勋兰, 李玉洪, 王玥劼, 刘婷婷, 王丽伟. 水资源保护, 2012, **28**(3): 72-74.
- [10] Hu X X, Liu Q, Zhao Z, Cai M Q, Ding M M, Chang M, Zou B D. *Chem. Reagents*, 2024, **46**(11): 98-104.
胡晓璇, 刘茜, 赵震, 蔡美全, 丁萌萌, 常森, 邹本东. 化学试剂, 2024, **46**(11): 98-104.
- [11] Fang W Y, Ma T T, Wang Y, Yang S W, Li H H. *China Measure. Test*, 2021, **47**(10): 63-67.
范文莹, 马婷婷, 王颖, 杨尚威, 李欢欢. 中国测试, 2021, **47**(10): 63-67.
- [12] Fei Y, Yao E Q, Zhang H Y, Xu Y, Xu J. *Rock Miner Analysis*, 2010, **29**(2): 127-130.
费勇, 姚恩亲, 张海燕, 徐云, 许健. 岩矿测试, 2010, **29**(2): 127-130.
- [13] HJ 639—2012. Water Quality—Determination of Volatile Organic Compounds—Purge and Trap/gas Chromatography—Mass Spectrometer, 2013-03-01.
HJ 639—2012. 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法, 2013-03-01.
- [14] Wang L, Cai D L, Liang N, Huang J, Yang B Y. *J. Environ. Hygiene*, 2024, **14**(6): 514-519.
王璐, 蔡德玲, 梁宁, 黄晶, 杨滨银. 环境卫生学杂志, 2024, **14**(6): 514-519.
- [15] Wang Y X, Gao X N, Li Y J, Sun J Y. *Phys. Test. Chem. Anal., Part B*, 2023, **59**(5): 569-577.
王玉霞, 高向娜, 李拥军, 孙建云. 理化检验-化学分册, 2023, **59**(5): 569-577.
- [16] Zhang Z H, Yu J L, Li C Y, Li Q Z, Wang J, Peng Y, Liu Y F. *Chem. Anal. Meter.*, 2016, **25**(6): 17-21.
张子豪, 余建龙, 李春燕, 李全忠, 王晶, 彭莹, 刘莹峰. 化学分析计量, 2016, **25**(6): 17-21.
- [17] Li Y, Liu Q H, Long A Y. *J. Ins. Anal.*, 2020, **39**(5): 667-671.
李悦, 刘全亨, 龙安应. 分析测试学报, 2020, **39**(5): 667-671.
- [18] Wang C Y. *Environ. Develop.*, 2019, **31**(10): 189-191; 211.
汪春燕. 环境与发展, 2019, **31**(10): 189-191; 211.
- [19] Lai Y Z. *China Water Wastewater*, 2012, **28**(8): 94-98; 102.

- 赖永忠.中国给水排水,2012,**28**(8):94-98;102.
- [20]Zhang Q J,Fan Z F,Cao L B,Jiang L H.*Chin. J. Health. Lab. Tec.*,2015,**25**(5):620-628.
- 张秋菊,樊珠凤,曹林波,姜丽华.中国卫生检验杂志.2015,**25**(5):620-628.
- [21]Yang D P.Purge and Trap Method-GC-MS Determination of 55 kinds of Volatile Organic Compounds in Water Research.Jilin:Jilin University,2015.
- 杨大鹏.吹扫捕集-GC-MS 测定水中 55 种挥发性有机物的方法研究.吉林:吉林大学,2015.
- [22]Jiang Y,Fang L P,Yang G,Wang W,Chen Y M,Tian W.*Environ. Chem.*,2025,**34**(9):1 611-1 619.
- 姜洋,房丽萍,杨刚,王伟,陈咏梅,田文.环境化学,2025,**34**(9):1 611-1 619.
- [23]GB 5749—2022.Sanitary Standards for Drinking Water,2023-04-01.
- GB 5749—2022.生活饮用水卫生标准,2023-04-01.
- [24]Zheng S M,Zhou Q X,Yang F X,Li Y C,Wang Y F.*Scientia Sinica Terrae*,2017,**47**(12):1 493-1 508.
- 郑师梅,周启星,杨凤霞,李勇超,王元芳.中国科学:地球科学,2017,**47**(12):1 493-1 508.
- [25]HJ 168—2020.Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards,2021-04-01.
- HJ 168—2020.环境监测分析方法标准制订技术导则,2021-04-01.

欢迎关注《化学试剂》期刊微信公众号!



名称:化学试剂期刊

- 1.可在微信公众号免费阅读、下载《化学试剂》电子刊,方便快捷;
- 2.了解化学试剂行业资讯及热点报道,获取试剂领域科普知识;
- 3.及时查看国内化学领域会议资讯及内容。

《化学试剂》期刊是您了解试剂行业的窗口,掌握知识的平台!