

◇ 研究报告 ◇

# 快速声表面波气相色谱技术检测水中苯系物\*

陆艳艳 孙林 朱宏伟 任伟 刘久玲 何世堂†

(中国科学院声学研究所 北京 100190)

**摘要:** 建立了便携式声表面波气相色谱快速检测水中苯系物的方法。实验条件: 检测器温度 25 °C, DB-5 毛细管色谱柱: 初始温度 40 °C, 10 °C/s 程序升温至 180 °C。结果表明, 氯苯、间二甲苯、苯乙烯、异丙苯保留时间分别为 1.72 s、1.86 s、2.00 s、2.22 s, 检出限分别为 1.34 μg/L、0.55 μg/L、0.50 μg/L、0.39 μg/L, 测得相对标准偏差值为 4.08%~5.98%, 回收率为 82.7%~103.8%, 且线性良好, 线性相关系数为 0.9946~0.9993。因此, 该方法适用于水中苯系物的快速应急监测。

**关键词:** 声表面波气相色谱; 顶空进样; 苯系物; 快速检测

中图分类号: TP212.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-310X(2020)03-0325-04

DOI: 10.11684/j.issn.1000-310X.2020.03.001

## Determination of benzene series in water by using the fast SAW gas chromatograph

LU Yanyan SUN Lin ZHU Hongwei REN Wei LIU Jiuling HE Shitang

(Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** A method of benzene series rapid detection has been developed using gas chromatography with surface acoustic wave detector (GC-SAW). Benzene series was tested by headspace under this condition. The SAW detector temperature was set at 25 °C. The initial temperature of DB-5 capillary column was 40 °C, and was temperature-programmed to 180 °C with the rate of 10 °C/s. The results show that the retention times of chlorobenzene, m-xylene, styrene and cumene were 1.72 s, 1.86 s, 2.00 s, 2.22 s respectively, the detection limits were 1.34 μg/L, 0.55 μg/L, 0.50 μg/L, 0.39 μg/L respectively, and the relative standard deviations were in 4.08%–5.98%. The recoveries were 82.7%–103.8%, and the linearities were good, linear correlation coefficients were 0.9946–0.9993. Therefore, this method is suitable for benzene series rapidly emergency monitoring in water.

**Keywords:** Gas chromatography-surface acoustic wave; Headspace injection; Benzene series; Rapidly detect

2019-07-15 收稿; 2019-11-28 定稿

\*中科院重点部署项目 (ZDRW-XH-2019-4/1)

作者简介: 陆艳艳 (1985–), 女, 湖南人, 硕士, 副研究员, 研究方向: 声学微传感与声表面波技术。

†通信作者 E-mail: heshitang@mail.ioa.ac.cn

## 0 引言

苯系物是环境中常见的有机物,毒性很大,有“三致”危害(致突变、致癌和致畸)<sup>[1]</sup>。水中挥发性苯系物对人体的危害日益受到关注,因此,对水中苯系物的有效监测越来越受到重视。

声表面波气相色谱仪采用快速气相色谱(Gas chromatography, GC)和声表面波检测技术(Surface acoustic wave, SAW)联用。声表面波气相色谱仪原理框图见图1,采样时气体经过内置泵进入进样口,样品经由阀门进入预浓缩管,在这里样品被吸收,然后六通阀将转动使得预浓缩管和色谱柱相连;一旦连接,预浓缩管将迅速升温,使物质迅速汽化,然后氦气将这些样品带入到色谱柱;色谱柱程序升温使这些化合物分离。化合物从色谱柱依次流出,根据流出时间可对样品组分进行定性分析。样品经色谱柱分离后,由声表面波检测器依次检测,根据声表面波检测器的频率变化,对各组分进行定量分析。

GC-SAW具有如下优点:(1)反应速度快:采用色谱柱柱上快速程序升温(10 °C/s),色谱分离时间只需约20 s,加上声表面波传感器的响应时间微秒量级,因此带来仪器的分析时间大大加快,整个分析过程分钟量级即能完成,而传统气相色谱仪的分析时间要几十分钟到一个小时<sup>[2-3]</sup>;(2)非选择性传感器,传感器对各种气体成分都有响应,灵敏度与气体成分的挥发性成反比,因为声表面波传感器是利用气体吸附在其表面而引起频率变化的,挥发性差的气体更容易被吸附;(3)传感器面积仅12 mm<sup>2</sup>,加上反应速度快,需要的色谱柱长度大大减小,因此检测器体积相对较小,很容易做成便携式;(4)仪器中设计一个小型预浓缩管,进一步提高了仪器的检测灵敏度,对于挥发性有机化合物最低检测限可达到ppb(10<sup>-9</sup>)级,对于半挥发性有机化合物最低检测限可达到ppt(10<sup>-12</sup>)级。综上所述,它具有分析快速、体积小、仅需一种载气、操作简便等特点,适合于现场分析。适合分析的气体沸点范围60 °C~350 °C。最低质量检出限为pg量级<sup>[4-7]</sup>。目前对于使用GC-SAW对水中苯系物顶空测定,国内外尚未见相关文献报道。本文基于以上原因研究了声表面气相色谱仪测定水中4种苯系物的方法。

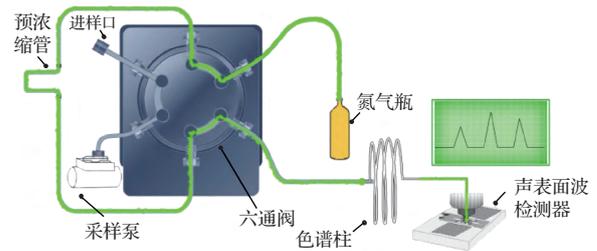


图1 声表面波气相色谱仪原理框图

Fig. 1 Block diagram of SAW/GC

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

声表面波气相色谱仪:美国Znose,型号zNose Model 4200。

移液枪:dragon-lab。高低温箱:上海爱斯佩克环境设备有限公司。

氦气(纯度99.999%):北京兆格气体科技有限公司;甲醇,色谱纯:Fishe;氯苯1 mg/ml、间二甲苯1.3 mg/ml、苯乙烯0.887 mg/ml、异丙苯0.995 mg/ml(均为质量浓度):国家标准物质研究中心。

### 1.2 实验条件

色谱柱,DB-5(1 m × 0.18 mm),初始温度40 °C,10 °C/s程序升温至180 °C,柱流量3 ml/min;进样口温度200 °C;六通阀温度165 °C;检测器温度25 °C;氦气作载气;泵吸时间40 s<sup>[4]</sup>。

顶空实验条件:取配置好的100 ml样品,放入高低温箱中,平衡温度25 °C,平衡时间30 min;进样量:顶空气体20 ml。

### 1.3 样品配置

间二甲苯标准溶液:分别取1 μl、5 μl、10 μl、20 μl、30 μl的质量浓度为1.3 mg/ml间二甲苯溶液加入到含有100 ml去离子水的250 ml试剂瓶中,得到13 μg/L、65 μg/L、130 μg/L、260 μg/L、390 μg/L的间二甲苯水溶液。

依照以上制备方法,将3种苯系物分别稀释成质量浓度为3.5 μg/L、7 μg/L、17.5 μg/L、35 μg/L、70 μg/L的苯乙烯水溶液,5 μg/L、10 μg/L、25 μg/L、50 μg/L、100 μg/L的异丙苯水溶液以及10 μg/L、30 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、300 μg/L的氯苯水溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱分离及定性

氯苯 10 μg/L、间二甲苯 13 μg/L、苯乙烯 3.5 μg/L、异丙苯 5 μg/L 四种苯系物直接顶空测试,并以保留时间对其定性,色谱图见图2。实验结果显示:氯苯、间二甲苯、苯乙烯、异丙苯保留时间分别为 1.72 s、1.86 s、2.00 s、2.22 s,4种苯系物能够很好的分离,且在 7 s 内完成分析过程。

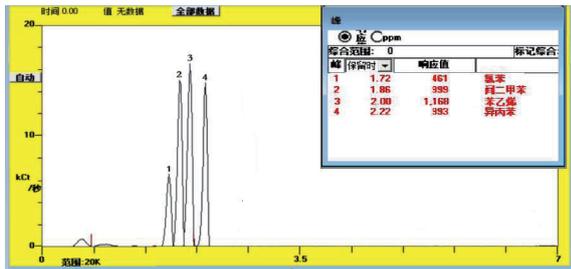


图2 4种苯系物色谱图

Fig. 2 Chromatography of four benzene series

### 2.2 标准曲线

取配置好的苯系物标准溶液,平衡 1 h 后,分别在 1.2 节给出的实验条件下测试,对各组分浓度做标准曲线见图3,回归方程和相关系数见表1。结果表明,在该条件下各组分线性关系良好。

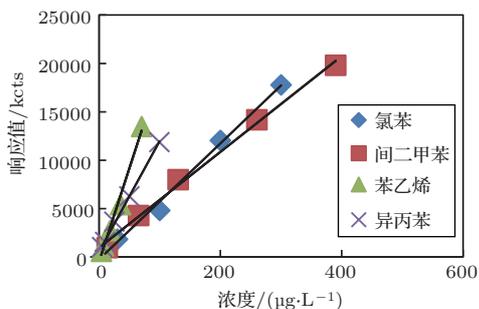


图3 4种苯系物标准曲线

Fig. 3 Four benzene series standard curve

表1 苯系物线性回归方程式和相关系数

Table 1 Linear regression equation and correlation coefficient for benzene series

化合物	线性回归方程	相关系数 <i>r</i>
氯苯	$y = 49.526x + 946.54$	0.9976
间二甲苯	$y = 59.919x - 255.7$	0.9973
苯乙烯	$y = 114.48x + 548.81$	0.9993
异丙苯	$y = 193.02x - 468.79$	0.9946

### 2.3 检出限

对仪器噪声进行了测定,从图4可得仪器基线噪声为 27 cts (cts 为数字信号单位)。

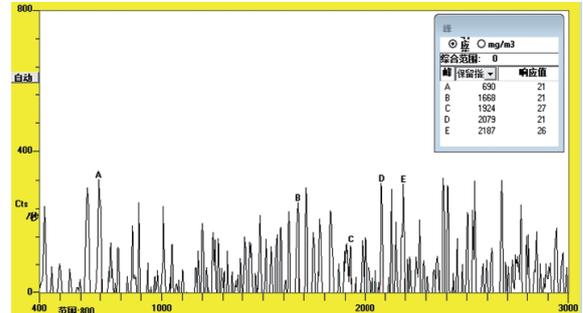


图4 仪器噪声

Fig. 4 Instrument noise

检出限计算公式为

$$D = 3N \times Q/I, \quad (1)$$

其中,*Q*为进样量;*N*为噪音;*I*为信号响应值。

根据噪声的3倍所对应的浓度为检出限,得到本方法检出限如表2所示,数据显示,4种苯系物的检出限都低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)要求限值<sup>[8]</sup>。

表2 苯系物检出限

Table 2 Benzene series detection limit

化合物	检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )	GB 3838-2002 检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )
氯苯	1.34	3
间二甲苯	0.55	5
苯乙烯	0.50	10
异丙苯	0.39	3

### 2.4 精密度和回收率

在水样中加入 2 种不同质量浓度的苯系物标准溶液进行回收率和重现性的测定,结果见表3。加标

表3 苯系物回收率精密度 (*n* = 6)

Table 3 Benzene recovery rate of precision (*n* = 6)

组分	加标量/(μg·L <sup>-1</sup> )	平均回收率/%	RSD/%
氯苯	50	85.8~102.9	4.08
	100	99.5~102.5	
间二甲苯	65	84.7~101.3	5.94
	130	96.0~100.9	
苯乙烯	44.4	82.7~102.0	4.70
	88.7	95.5~100.6	
异丙苯	49.8	87.9~103.8	5.98
	99.5	92.1~99.0	

回收率为82.7%~103.8%，证明方法准确度较好；将某质量浓度的苯系物标准溶液重复测定6次，测得各组分相对标准偏差(Relative standard deviations, RSD)均小于等于5.98%，证明方法精密度良好。

### 3 结论

用本方法测定环境水体中氯苯、间二甲苯、苯乙烯、异丙苯4种苯系物，样品处理简单，取样量少，无需使用有机溶剂，有利于保护环境；且分析速度快，定性定量准确，精密度高。实验结果显示，该方法完全能满足突发性环境污染事故中对4种苯系物的应急监测需要。

### 参 考 文 献

- [1] 梁荣辉, 章洁怡, 罗肖丽. 吹扫捕集—气相色谱/质谱法监测分析水中苯系物及卤代烃[J]. 广东化工, 2019, 46(5): 207-209, 212.  
Liang Ronghui, Zhang Jieyi, Luo Xiaoli. Purge-and-trap coupled with gas chromatography/mass spectrometry monitored bens and volatile halogenated hydrocarbons[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(5): 207-209, 212.
- [2] 金钰. 捕集阱顶空气相色谱法测定水中低浓度苯系物[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1567-1570.  
Jin Yu. Determination of low concentration benzene compounds in water by headspace trap-gas chromatography[J]. Analytical Chemistry, 2008, 36(11): 1567-1570.
- [3] 杜小弟, 李玲, 郭丽萍, 等. 分散液液微萃取分离气相色谱法测定水中7种苯系物的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(1): 55-59.  
Du Xiaodi, Li Ling, Guo Liping, et al. GC determination of 7 benzene homologues in water with separation by dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Physical and Chemical Inspection (Chemistry Volume), 2017, 53(1): 55-59.
- [4] 陆艳艳, 邵剑瑛, 何世堂, 等. 基于声表面波气相色谱仪的麝香特征成分分析[C]. 2016年全国声学学术会议论文集, 2016: 485-488.
- [5] 朱宏伟, 邵剑瑛, 陆艳艳, 等. 基于声表面波气相色谱仪的2,4,6-三硝基甲苯现场快速检测[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2017, 23(2): 49-52.
- [6] Chang F L, Heinemann P H. Prediction of human assessments of dairy odor utilizing a fast gas chromatograph and neural networks[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2019, 159: 541-548.
- [7] Chang L S, Karim R, Mohammed A S, et al. Characterization of enzyme-liquefied soursop (*Annona muricata* L.) puree[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 8(94): 40-49.
- [8] 地表水环境质量标准: GB3838-2002[S].