

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1067-2019

水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法

**Water quality—Determination of benzene and its analogies
—Headspace / gas chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-24 发布

2020-03-24 实施

生态环境部 发布

目 次

前言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	5
11 废物处理.....	6
12 注意事项.....	6
附录 A（规范性附录）目标化合物的检出限和测定下限.....	7
附录 B（资料性附录）辅助定性参考色谱图.....	8
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中苯系物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中苯系物的顶空/气相色谱法。

本标准与《水质 苯系物的测定 气相色谱法》(GB/T 11890-1989)相比，主要差异如下：

- 名称修改为《水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法》；
- 适用范围中增加了地下水和生活污水；
- 删除了液液萃取相关内容；
- 增加了规范性引用文件；
- 增加了方法原理的描述；
- 将分析用填充柱改为毛细管柱，采用全自动顶空进样器进样代替手动顶空进样；
- 改单点校准为工作曲线校准；
- 增加了质量保证和质量控制章节；
- 增加了废物处理和注意事项章节。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1989 年 12 月 25 日批准发布的《水质 苯系物的测定 气相色谱法》(GB/T 11890-1989)在相应的环境质量标准和污染物排放(控制)标准实施中停止执行。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国船舶重工集团公司第七一八研究所。

本标准验证单位：河北省环境监测中心站、石家庄市环境监测站、安阳市环境监测站、保定市环境监测站、中国船舶工业化学物质检测中心和北京华测北方检测技术有限公司。

本标准生态环境部2019年12月24日批准。

本标准自2020年3月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准样品为有毒有害化合物，其溶液配制及样品前处理过程应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中苯系物的顶空/气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯和苯乙烯等 8 种苯系物的测定。

当取样体积为 10.0 ml 时，本标准测定水中苯系物的方法检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ ~ 3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 8 $\mu\text{g/L}$ ~ 12 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

将样品置于密闭的顶空瓶中，在一定的温度和压力下，顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发，产生蒸气压，在气液两相达到热力学动态平衡，在一定的浓度范围内，苯系物在气相中的浓度与水相中的浓度成正比。定量抽取气相部分用气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测。根据保留时间定性，工作曲线外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水为二次蒸馏水或纯水设备制备的水，使用前需经过空白检验，确认不含目标化合物，且在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现。

4.1 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

4.2 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$, 优级纯。

4.3 氯化钠 (NaCl): 优级纯。

使用前在 500 $^{\circ}\text{C}$ ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h, 冷却至室温, 于干燥器中保存备用。

4.4 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

4.5 盐酸溶液：1+1。

4.6 标准贮备液： $\rho \approx 1.00 \text{ mg/ml}$ ，溶剂为甲醇。

市售有证标准溶液，于4℃以下避光密封冷藏，或按照产品说明书保存。使用前应恢复至室温，混匀。

4.7 标准使用液： $\rho \approx 100 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

准确移取1.00 ml标准贮备液（4.6），用水定容至10 ml。临用现配。

4.8 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.9 燃烧气：高纯氢气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.10 助燃气：空气，经硅胶脱水、活性炭脱有机物。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：40 ml棕色螺口玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

5.2 气相色谱仪：具分流/不分流进样口和氢火焰离子化检测器（FID）。

5.3 色谱柱 I：规格为30 m（柱长） \times 0.32 mm（内径） \times 0.5 μm （膜厚），100%聚乙二醇固定相毛细管柱，或其他等效毛细管柱。

5.4 色谱柱 II：规格为30 m（柱长） \times 0.25 mm（内径） \times 1.4 μm （膜厚），6%腈丙苯基+94%二甲基聚硅氧烷固定相毛细管柱，或其他等效毛细管柱。

5.5 自动顶空进样器：温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.6 顶空瓶：顶空瓶（22 ml）、聚四氟乙烯（PTFE）/硅氧烷密封垫、瓶盖（螺旋盖或一次使用的压盖），也可使用与自动顶空进样器（5.5）配套的玻璃顶空瓶。

5.7 移液管：1 ml~10 ml。

5.8 玻璃微量注射器：10 μl ~100 μl 。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

按照HJ/T 91、HJ 91.1，HJ/T 164和HJ 494的相关规定进行样品的采集。

采样前，测定样品的pH值，根据pH值测定结果，在采样瓶（5.1）中加入适量盐酸溶液（4.5），并加入25 mg抗坏血酸（4.4），使采样后样品的 $\text{pH} \leq 2$ 。若样品加入盐酸溶液后有气泡产生，须重新采样，重新采集的样品不加盐酸溶液保存，样品标签上须注明未酸化。采集样品时，应使样品在样品瓶中溢流且不留液上空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。所有样品均采集平行双样。

注：样品瓶应在采样前用甲醇（4.1）清洗晾干，采样时不需用样品进行荡洗。

6.2 全程序空白样品的采集

将实验用水带到采样现场，按与样品采集相同的步骤（6.1）采集全程序空白样品。

6.3 样品保存

样品采集后，应在 4℃ 以下冷藏运输和保存，14d 内完成分析。样品存放区域应无挥发性有机物干扰，样品测定前应将样品恢复至室温。

注：未酸化的样品应在24 h内完成分析。

6.4 试样的制备

向顶空瓶（5.6）中预先加入 3 g 氯化钠（4.3），加入 10.0 ml 样品（6.3），立即加盖密封，摇匀，待测。

6.5 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.4）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度：60℃；加热平衡时间：30 min；进样阀温度：100℃；传输线温度：100℃；进样体积：1.0 ml（定量环）。

7.1.2 气相色谱仪参考条件

进样口温度：200℃；检测器温度：250℃；色谱柱升温程序：40℃（保持 5min），以 5℃/min 速率升温到 80℃（保持 5 min）；载气流速：2.0 ml/min；燃烧气流速：30 ml/min；助燃气流速：300 ml/min；尾吹气流速：25 ml/min；分流比为 10:1。

7.2 工作曲线的建立

分别向7个顶空瓶（5.6）中预先加入3 g氯化钠（4.3），依次准确加入10.0 ml、10.0 ml、10.0 ml、9.8 ml、9.6 ml、9.2 ml和8.8 ml水，然后，再用微量注射器和移液管依次加入5.00 μl、20.0 μl、50.0 μl、0.20 ml、0.40 ml、0.80 ml和1.2 ml标准使用液（4.7），配制成目标化合物质量浓度分别为0.050 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L、12.0 mg/L的标准系列（此为参考浓度，可选取能够覆盖样品浓度范围的至少5个非零浓度点），立即密闭顶空瓶，轻振摇匀，按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次进样分析，记录标准系列目标物的保留时间和响应值。以目标化合物浓度为横坐标，以其对应的响应值为纵坐标，建立工作曲线。

7.3 试样测定

按照与工作曲线的建立（7.2）相同的条件进行试样（6.4）的测定。

注：若样品浓度超过工作曲线的最高浓度点，需从未开封的样品瓶中重新取样，稀释后重新进行试样

的制备 (6.4)。

7.4 实验室空白试验

按照与试样测定 (7.3) 相同的步骤进行实验室空白试样 (6.5) 的测定。

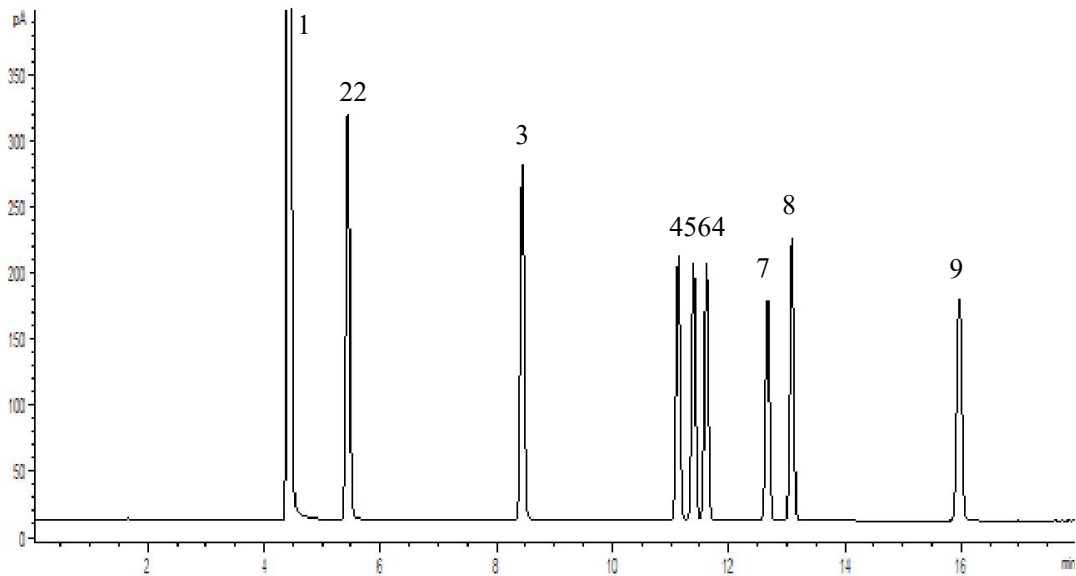
8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间进行定性。样品分析前, 建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。 t 为校准时各浓度级别目标化合物的保留时间均值, S 为初次校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时, 目标物应在保留时间窗内出峰。

当在色谱柱 I (5.3) 上有检出, 但不能确认时, 可用色谱柱 II (5.4) 做辅助定性。色谱柱 II 的测定参考条件同仪器参考条件 (7.1), 苯系物标准色谱图参见附录 B。

在本标准规定的测定条件下, 苯系物的标准参考色谱图见图1。



1—甲醇; 2—苯; 3—甲苯; 4—乙苯; 5—对二甲苯; 6—间二甲苯; 7—异丙苯; 8—邻二甲苯; 9—苯乙烯。

图 1 苯系物在色谱柱 I 上的标准色谱图 (6000 µg/L)

8.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度 (µg/L), 按照公式 (1) 进行计算:

$$\rho_l = \rho_i \times D \quad (1)$$

式中: ρ_l ——样品中目标化合物的质量浓度, µg/L;

ρ_i ——从工作曲线上得到的目标化合物质量浓度, µg/L;

D ——样品的稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室对浓度水平为20 μg/L和100 μg/L的苯系物统一混合标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.6%~15%和2.1%~9.5%；实验室间相对标准偏差分别为8.2%~12%和2.7%~5.6%；重复性限 r 分别为4 μg/L~4 μg/L和12 μg/L~19 μg/L；再现性限 R 分别为6 μg/L~8 μg/L和14 μg/L~23 μg/L。

1家实验室对浓度水平为50 μg/L、2000 μg/L和10000 μg/L的苯系物混合标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：5.6%~9.2%、2.9%~7.8%和1.9%~2.6%。

9.2 准确度

6家实验室对加标浓度为100 μg/L的地表水样品进行了6次重复加标分析测定：平均加标回收率范围为85.9%~122%；加标回收率最终值范围为102%±13.0%~106%±11.0%。

1家实验室对加标浓度为500 μg/L的地下水样品进行了6次重复加标分析测定：平均加标回收率范围为78.4%~91.6%；加标回收率最终值范围为84.6%±7.8%~88.4%±6.0%。

1家实验室对加标浓度为1000 μg/L的生活污水样品进行了6次重复加标分析测定：平均加标回收率范围为76.1%~92.6%；加标回收率最终值范围为80.1%±7.9%~87.6%±5.7%。

1家实验室对含乙苯浓度为9.5 μg/L、对二甲苯浓度为5.3 μg/L、间二甲苯浓度为11.6 μg/L、邻二甲苯浓度为19.4 μg/L、苯乙烯浓度为19.4 μg/L的工业废水样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度为6000 μg/L：平均加标回收率范围为84.5%~103%；加标回收率最终值范围为87.0%±5.9%~96.7%±8.8%。

精密度和准确度结果详见附录C中的表C.1~表C.4。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每20个样品或每批次样品（<20个/批）应至少做一个全程序空白和一个实验室空白，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。

10.2 校准

分析样品前应建立能够覆盖样品浓度范围的至少5个浓度点的工作曲线，曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。否则，应查找原因，重新绘制工作曲线。

连续分析时，每24 h分析一次工作曲线中间浓度点，其测定结果与已知浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之内。否则，须重新建立工作曲线。

10.3 精密度和准确度

10.3.1 每20个样品或每批次样品（<20个/批）应分析1个平行样，平行样测定结果相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.3.2 每20个样品或每批次样品（<20个/批）应分析1个基体加标样，基体加标回收率应控制在70%~130%范围之内。

11 废物处理

实验过程中产生的废物应分类收集，集中保存，委托有资质的单位处置。

12 注意事项

12.1 在采样、样品保存和预处理过程中，应避免接触塑料和其他有机物。

12.2 在测定含盐量较高的样品时，氯化钠（4.3）的加入量可适量减少，避免样品析出盐而引起顶空样品瓶中气液两相体积变化。样品与标准系列溶液加入的盐量应一致。

附录 A
(规范性附录)
目标化合物的检出限和测定下限

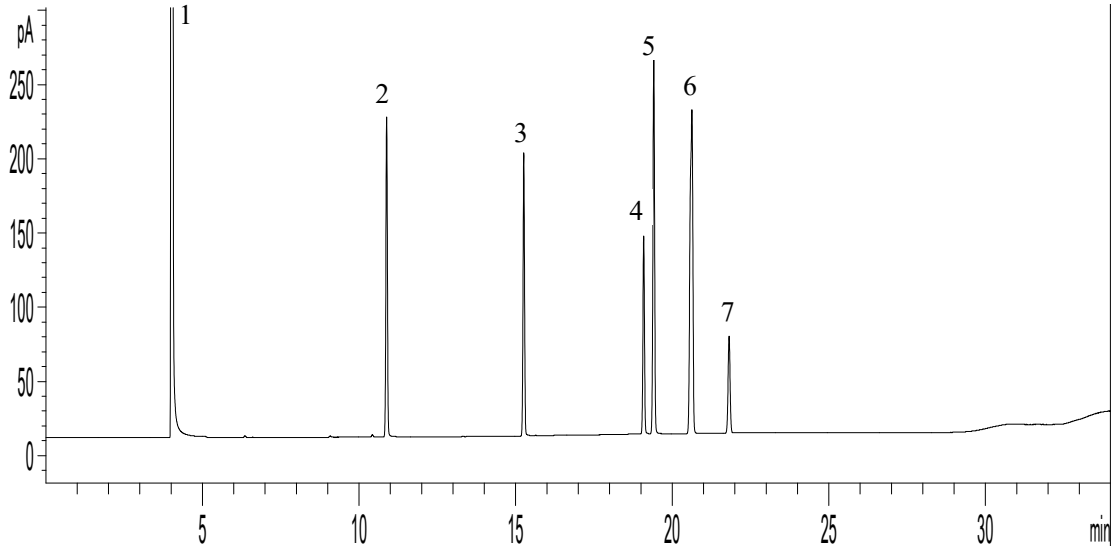
表 A.1 给出了当取样体积为 10.0 ml 时，方法的检出限和测定下限。

表 A.1 目标化合物的检出限和测定下限

物质名称	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
苯	2	8
甲苯	2	8
乙苯	2	8
对二甲苯	2	8
间二甲苯	2	8
异丙苯	3	12
邻二甲苯	2	8
苯乙烯	3	12

附录 B
(资料性附录)
辅助定性参考色谱图

按照仪器参考条件 (7.1), 使用色谱柱 II (5.4) 分离苯系物的参考色谱图见图 B.1。



1—甲醇；2—苯；3—甲苯；4—乙苯；5—对、间二甲苯；6—邻二甲苯、苯乙烯；7—异丙苯。

图B.1 苯系物参考色谱图 (色谱柱 II 辅助定性) (6000 $\mu\text{g/L}$)

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1~表 C.4 分别给出方法的精密度和准确度。

表 C.1 6 家实验室方法的精密度

物质名称			苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	异丙苯	邻二甲苯	苯乙烯
苯系物混合标准样品	20 μg/L	测定的平均值 (μg/L)	20	19	19	19	20	19	20	19
		实验室内相对标准偏差 (%)	3.0~13	4.1~15	4.1~9.4	4.9~12	4.4~12	4.1~15	3.6~12	1.6~14
		实验室间相对标准偏差 (%)	8.2	9.8	11	11	12	11	9.5	8.2
		重复性限r (μg/L)	4	4	4	4	4	4	4	4
		再现性限R (μg/L)	6	7	7	7	8	7	6	6
	100 μg/L	测定的平均值 (mg/L)	97	96	96	94	96	96	96	96
		实验室内相对标准偏差 (%)	2.1~6.1	3.0~6.0	2.9~8.9	4.5~7.7	2.6~7.2	4.4~9.5	3.1~6.4	3.8~6.3
		实验室间相对标准偏差 (%)	3.9	3.8	4.4	5.3	4.2	5.6	3.1	2.7
		重复性限r (μg/L)	12	14	15	15	14	19	14	14
		再现性限R (μg/L)	16	16	18	19	17	23	15	14

表 C.2 1 家实验室方法的精密度

物质名称			苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	异丙苯	邻二甲苯	苯乙烯
苯系物混合标准样品	50 μg/L	测定的平均值 (μg/L)	52	55	51	53	51	51	48	49
		实验室内相对标准偏差 (%)	6.3	5.6	8.5	8.4	7.2	9.2	7.7	6.0
	2000 μg/L	测定的平均值 (μg/L)	2.02×10 ³	2.04×10 ³	1.91×10 ³	2.07×10 ³	2.07×10 ³	2.08×10 ³	2.06×10 ³	2.05×10 ³
		实验室内相对标准偏差 (%)	2.9	4.8	7.0	7.4	7.2	7.8	6.0	4.7
	10000 μg/L	测定的平均值 (μg/L)	9.95×10 ³	9.96×10 ³	9.99×10 ³	10.0×10 ³	9.99×10 ³	9.99×10 ³	9.99×10 ³	10.0×10 ³
		实验室内相对标准偏差 (%)	2.6	2.4	2.1	2.1	2.1	1.9	2.1	2.5

表 C.3 6 家实验室方法的准确度

样品类型	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地表水	苯	0	100	85.9~119	105 \pm 24.2
	甲苯	0	100	92.5~120	105 \pm 20.4
	乙苯	0	100	94.2~120	105 \pm 19.6
	对二甲苯	0	100	95.7~121	105 \pm 19.8
	间二甲苯	0	100	90.8~122	104 \pm 21.4
	异丙苯	0	100	88.4~122	103 \pm 26.8
	邻二甲苯	0	100	94.2~111	102 \pm 13.0
	苯乙烯	0	100	100~113	106 \pm 11.0

表 C.4 1 家实验室方法的准确度

样品类型	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地下水	苯	0	500	84.4~91.6	88.4 \pm 6.0
	甲苯	0	500	81.6~89.4	86.6 \pm 5.4
	乙苯	0	500	79.6~88.8	85.5 \pm 6.7
	对二甲苯	0	500	79.4~88.8	85.4 \pm 7.0
	间二甲苯	0	500	79.6~88.4	85.3 \pm 6.6
	异丙苯	0	500	78.4~88.6	84.6 \pm 7.8
	邻二甲苯	0	500	80.8~89.2	86.1 \pm 6.1
	苯乙烯	0	500	82.2~89.8	86.8 \pm 5.6
生活污水	苯	0	1000	80.2~84.3	82.2 \pm 2.8
	甲苯	0	1000	78.3~85.4	81.1 \pm 5.0
	乙苯	0	1000	77.0~86.2	80.3 \pm 6.9
	对二甲苯	0	1000	77.6~87.2	81.0 \pm 7.2
	间二甲苯	0	1000	77.6~87.1	81.0 \pm 7.2
	异丙苯	0	1000	76.1~86.6	80.1 \pm 7.8
	邻二甲苯	0	1000	80.6~89.0	83.5 \pm 6.4
	苯乙烯	0	1000	85.2~92.6	87.6 \pm 5.7

续表

样品类型	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
工业废水	苯	0	6000	91.4~103	96.7 \pm 8.8
	甲苯	0	6000	90.3~102	95.1 \pm 8.6
	乙苯	9.5	6000	88.2~98.2	91.6 \pm 7.8
	对二甲苯	5.3	6000	88.0~97.8	91.3 \pm 7.6
	间二甲苯	11.6	6000	88.0~98.4	91.4 \pm 7.9
	异丙苯	0	6000	84.5~92.5	87.0 \pm 5.8
	邻二甲苯	19.4	6000	90.0~98.4	92.5 \pm 6.6
	苯乙烯	19.4	6000	92.4~101	95.0 \pm 6.4