

苯系物的气相色谱检测技术指南

0 引言	1
1 苯系物检测项目与方法概述	1
1.1 空气中的苯系物	1
1.2 水中的苯系物	2
1.3 土壤中的苯系物	2
1.4 工业产品中的苯系物	3
2 苯系物检测的标样	3
2.1 简单标样	3
2.2 基体匹配的标样	3
2.3 折中的标样	4
2.4 三种标样在使用上的比较	4
2.5 关于购买标样和自制标样	5
3 苯系物检测的色谱条件	5
3.1 概述	5
3.2 使用PEG毛细管柱的条件	6
3.3 使用弱极性毛细管柱的条件	11
3.4 使用有机皂土填充柱的色谱条件	15
3.5 使用其他填充柱的色谱条件	17
3.6 关于热解吸进样	21
4 苯系物检测的样品处理	23
4.1 环境空气样品	23
4.2 环境水样	23
4.3 土壤样品	23
4.4 其他工业产品	23
5 结语	23

0 引言

苯系物一般是苯、甲苯、乙苯、二甲苯异构体、苯乙烯等物质的总称（有时也包括异丙苯）。这类物质是大宗的化工产品，广泛用作溶剂和化工原料。苯系物是有毒有害物质，对大气、水体和土壤造成了污染。因此环保部门和卫生部门对环境中的苯系物有严格的监测和控制。

有感于广大测试人员对苯系物检测的认识不足与混乱，决定把相关的文献和一些实践经验总结出来，以备不时之需。

1 苯系物检测项目与方法概述

1.1 空气中的苯系物

主要依据以下三个标准

- HJ 583-2010 环境空气苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法
- HJ 584-2010 环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法
- GBZ/T 160.42-2007 工作场所空气有害物质测定 芳香族类化合物

标准方法的对比如下：

方法来源	目标物	样品处理	进样方式	色谱柱	标样
HJ 583-2010 环境空气苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法	包括 8 种苯系物（含异丙苯）	用 Tenax 吸附管采样 0.1~4L	热解吸直接进样	PEG 毛细管柱	甲醇基质的标准溶液注入吸附管，然后热解吸进样建立工作曲线。
	包括 8 种苯系物（含异丙苯）	用 Tenax 吸附管采样 0.1~4L	热解吸直接进样	有机皂土填充柱	甲醇基质的标准溶液注入吸附管，然后热解吸进样建立工作曲线。
HJ 584-2010 环境空气苯系物的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法	包括 8 种苯系物（含异丙苯）	用活性炭吸附管采样 1L~几十 L，用 1mL 二硫化碳解吸	解吸液进样	PEG 毛细管柱	二硫化碳稀释标准系列，直接进样建立工作曲线。
	包括 8 种苯系物（含异丙苯）	用活性炭吸附管采样 1L~几十 L，用 1mL 二硫化碳解吸	解吸液进样	有机皂土填充柱	二硫化碳稀释标准系列，直接进样建立工作曲线。
GBZ/T 160.42-2007 工作场所空气有害物质测定-芳香族类化合物	包括 7 种苯系物（不含异丙苯）	用活性炭吸附管采样 1.5L~24L，用 1mL 二硫化碳解吸	解吸液进样	有机皂土填充柱，或者 PEG 毛细管柱，或者 PEG 填充柱	二硫化碳稀释标准系列，直接进样建立工作曲线。
	包括 7 种苯系物（不含异丙苯）	用活性炭吸附管采样 1.5L~24L，通氮气热解吸收集解吸气体 100mL	取解吸气体 1mL 进样	有机皂土填充柱，或者 PEG 毛细管柱，或者 PEG 填充柱	高浓度的标准气体直接进样建立工作曲线。

此外，在 GB 50325-2010 中，有关室内空气中苯和 TVOC 的测定也采用的与 HJ 583-2010 类似的热脱附-气相色谱法，但所用的色谱柱不同。其中 TVOC 测定使用的是 SE-30 大口径毛细管柱，苯的测定使

用的是 PEG 填充柱。

1.2 水中的苯系物

测定方法主要依据以下两个标准

- **GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标**
- **GB 11890-1989 水质苯系物的测定 气相色谱法**

GB/T 5750.8-2006 是目前影响力较大的检测方法，共涉及四种方法，但是较为混乱。

此外还有“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 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002”。其内容与“GB 11890-1989 水质苯系物的测定 气相色谱法”等效。

标准方法的对比如下：

方法来源	目标物	样品处理	进样方式	色谱柱	标样
GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标	7 种苯系物 (不含异丙苯)	二硫化碳萃取	液体进样	有机皂土填充柱	水溶液标样, 按样品同样条件萃取、测定。
	7 种苯系物 (不含异丙苯)	二硫化碳萃取	液体进样	PEG 毛细管柱	水溶液标样, 按样品同样条件萃取、测定。
	包括 6 种苯系物 (含异丙苯, 不含间二甲苯和苯乙烯)	顶空平衡	顶空进样	非极性 (OV-101) 填充柱	水溶液标样, 按样品同样条件顶空平衡、测定。
	包括 8 种苯系物 (含异丙苯, 但对、间二甲苯未分离)	顶空平衡	顶空进样	非极性 (OV-101) 毛细管柱	水溶液标样, 按样品同样条件顶空平衡、测定。
GB 11890-1989 水质苯系物的测定 气相色谱法	包括 8 种苯系物 (含异丙苯)	二硫化碳萃取	液体进样	有机皂土填充柱	水溶液标样, 按样品同样条件萃取、测定。
	包括 8 种苯系物 (含异丙苯)	顶空平衡	顶空进样	有机皂土填充柱	水溶液标样, 按样品同样条件顶空平衡、测定。

1.3 土壤中的苯系物

相关方法以下列三个标准为代表

- **HJ 742-2015 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空气相色谱法**
- **HJ 605-2011 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法**
- **HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准 (暂行)**

其中“HJ 742-2015 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空气相色谱法”相关性最强。标准方法的对比如下：

方法来源	目标物	样品处理	进样方式	色谱柱	标样
HJ 742-2015 土壤和沉积物挥发性芳香烃的测定 顶空气相色谱法	包括 8 种苯系物 (含异丙苯), 另外包括 4 种氯苯类物质	低含量试样直接分散于 NaCl 水溶液中, 顶空平衡	顶空进样	PEG 毛细管柱	甲醇为溶剂的标液加入到石英砂和 NaCl 水溶液中形成模拟样。
	包括 8 种苯系物 (含异丙苯), 另外包括 4 种氯苯类物质	高含量试样用甲醇提取, 取少量提取液加入到石英砂和 NaCl 水溶液中, 顶空平衡	顶空进样	PEG 毛细管柱	甲醇为溶剂的标液加入到石英砂和 NaCl 水溶液中形成模拟样。
HJ 605-2011 土壤和沉积物挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法	包括 8 种苯系物在内的共 65 种挥发性有机物	试样直接分散于纯水中, 进行吹扫捕集	捕集管热解吸进样	中等极性 (DB-624) 毛细管柱	甲醇*为溶剂的标液用纯水稀释后进行吹扫捕集和测定。
HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准 (暂行)	包括苯系物在内的数十种挥发性有机物	试样用甲醇提取, 提取液用纯水稀释后进行吹扫捕集	捕集管热解吸进样	未指定	甲醇*为溶剂的标液用与试样等量的水稀释后进行吹扫捕集和测定。

*: 未指定必须甲醇溶剂, 但必须是水溶性的才能完成操作。

1.4 工业产品中的苯系物

涉及种类很多, 难以逐一叙述, 可参见相关产品的质量标准。

其测定方法一般是将样品用适当溶剂稀释后直接进样测定, 或者进行顶空平衡后进样测定。

2 苯系物检测的标样

在目前几乎所有的检测方法中, 都需要用标样进行校正。合理使用标样是计量溯源的重要保障之一。在苯系物的检测中涉及到的标样情况比较复杂, 但从本质上讲主要分为三种情况。

2.1 简单标样

所谓“简单标样”, 实际上是指将纯物用适当溶剂稀释、可以直接进行色谱测定的标样。“HJ 584-2010 环境空气苯系物的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法”中使用的“二硫化碳中苯系物标准溶液”, 和“GBZ/T 160.42-2007 工作场所空气有害物质测定-芳香族类化合物”中使用的“苯系物标准气”都属于这种简单标样。其共同特征是直接可进色谱测定。

从本质上讲, 这种标样的作用是对仪器进行校正, 而不是对方法进行校正。也就是说: 在特定的仪器条件下, 建立上机测试样品特征值 (目标物浓度) 与仪器信号 (色谱峰面积) 之间的定量关系 (工作曲线)。而实际样品的特征值与上机测试样品的特征值之间存在什么样的计量关系, 则依赖于样品处理的过程。

2.2 基体匹配的标样

所谓“基体匹配的标样”, 是指除目标物的特征值外, 其余成分与待测样基本一致的标样。它可以是实际试样经过准确定值而得到, 也可以是一种模拟真实试样的标样 (人工合成试样)。在进行校准时, 标样必须使用与实际待测样完全相同的处理过程和测定条件, 这样获得的校正结果是针对整个方法的, 既能校正仪器, 又能校正处理过程中的系统误差 (比如挥发损失、采样穿透、萃取不完全等)。

这种标样在固体无机成分检测方面是比较常见的, 比如钢铁成分标样、黏土成分标样、水泥成分标样,

但对于稳定性不足的试样却难以应用。苯系物极易挥发、目标物含量一般又非常低，稳定性问题难以解决，因此目前国内的标准方法均未采用这种类型的标样。目前就我所知，国内也很少见到这类标样的商品，国外有环境空气检测用的标准气商品，其中包含多种苯系物，但水和土壤的中苯系物的标样尚未见报道。

2.3 折中的标样

简单标样制备和使用都很方便，但是必须准确知道前处理过程中的化学计量关系。基体匹配的标样可以在一定程度不考虑前处理过程中的稀释、富集、转化等数量关系，但不易获得而且使用麻烦。因此实际使用中大部分都是采取的折中方案。

例如“HJ 583-2010 环境空气苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法”中就是采用甲醇基质的标准溶液注入吸附管，然后热解吸进样建立工作曲线。这种情况就是部分模拟真实样品的处理过程：

实际样品的转化流程：实际空气样品→吸附管→脱附气体→色谱进样口

实际样品的转化流程：标液(甲醇溶剂)→吸附管→脱附气体→色谱进样口

从上述对比可以看出来，从吸附管吸附的过程之后，标样与待测样是完全一致的，但是吸附管的获得上是有差异的。

再例如“GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标”和“GB 11890-1989 水质苯系物的测定 气相色谱法”中，将甲醇溶剂的苯系物标液用纯水稀释，从而获得与待测试样有近似一致基体的二级标样，然后按待测试样完全一致的方法进行处理和测定。由于环境水样中主体成分“H₂O”一般占 99.9%以上，因此纯水为溶剂的标样来近似实际水样是完全合理的，目前也未见任何实验现象表明二者有显著差异。这种自行制备的二级标样，其实在实际使用上与 2.2 节所述的“模拟真实试样的标样”没有本质差别，不同之处在于其准确度是否经过认证，因为后者是具有法定资质的计量部门制备的。

在土壤检测中，使用甲醇提取，提取液进行吹扫捕集测定（HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）），或者进行顶空测定（HJ 742-2015 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空气相色谱法）的方法，标样的使用也属于部分模拟真实样品的处理过程：待测的甲醇提取液与苯系物甲醇标液的来源不同，但后续处理完全相同。但是对于直接将土壤试样分散于纯水中进行顶空或吹扫捕集测定的方法，将甲醇为溶剂的标液加入到石英砂和水溶液中形成模拟样（HJ 742-2015 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空气相色谱法），或者直接将甲醇为溶剂的标液加入到水溶液中形成模拟样（HJ 605-2011 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法），这两种模拟的方法是否足够合理还有待商榷。因为实际试样中的目标物存在一个先向水中迁移，然后形成气液平衡的过程，而标样中只需进行气液平衡一个传质过程，在平衡时间上可能存在差异。而且实际待测样为固-液-气三相平衡，而标样是气-液两相平衡，同时待测试样本身要占据一定的体积导致顶空瓶中气相的体积也与标样不同，因此两个体系中目标物的分配平衡有可能存在差异。这一问题有待进一步研究。

2.4 三种标样在使用上的比较

上面的介绍已经对三种标样进行了比较，这里对使用“简单标样”和“基体匹配标样”在准确度上的差异做进一步的讨论。

一般认为，使用与待测试样有类似组成的标样，按待测试样完全相同的过程进行处理和测定，这样可以有效减小误差。这种说法有一定道理，但这里所指的误差应该限定为“系统误差”。因为这种做法主要消除的是目标物损失、提取不完全、萃取率不足 100%、分配比不可知等不确定因素的。这些不确定因素的共同特点是：虽然不可知，但在一定条件下是固定的，因此都属于系统误差的范畴。按这种方法进行校正，由于步骤繁琐，随机误差一般较大。

从随机误差方面考虑，简单标样直接进样操作步骤更少，不确定因素减少，因此校正和计算结果应该具有更低的扩展不确定度。所以对于经过验证不存在系统误差的方法，采用简单标样校正反而更加容易获得更高的准确度。

以上分析都基于理想情况，而实际检测过程中通常面对的是随机误差与系统误差共存的情况，因此不应该片面的强调某一个方面的问题，而应该具体分析主要的误差来源是什么。只有搞明白那种误差是主要矛盾，才能合理的选择标样和校正方法。一般来讲，折中的标样和校正方法使用更多。

2.5 关于购买标样和自制标样

目前能够购买到的苯系物标样，主要是两种：二硫化碳溶剂的苯系物标样和甲醇溶剂的苯系物标样。简单来讲，只有空气检测方法中的二硫化碳溶剂解吸法（HJ 584-2010 和 GBZ/T 160.42-2007）采用二硫化碳溶剂的苯系物标样直接进样。其余的方法全部都是使用甲醇溶剂的苯系物标样，并且不能直接进样校正，而必须按规定稀释成水溶液再进行处理后进样。

苯系物标样的制备并不复杂，在没有商品标样的时候，完全可以自己用分析纯试剂配置。自制标样时，所用的苯系物标准品有 99% 以上的纯度就完全可以满足要求了，不必强求高纯度的 GCS 级试剂。在不知道试剂纯度的时候，自行通过归一化法检测其纯度也是没问题的。实践证明，如果配置标样的试剂经归一化检验达到 99% 的纯度，一般配置结果的不确定度不会超过 2%。所用溶剂的纯度反而比标准品的纯度更加关键，必须是色谱纯，并且经空白实验不能检出苯系物的峰。量具按相关规范校准和使用，累积的误差一般可控制在 0.5~1% 左右。

3 苯系物检测的色谱条件

3.1 概述

色谱条件涵盖的范围较广，色谱分析过程中一切影响因素都可以包含在内，但主要因素还是在进样口、色谱柱、检测器三个方面：

3.1.1 进样口

首先要确定进样种类，例如分流或不分流或瞬间不分流等。一般小口径毛细管柱用分流进样，填充柱用不分流进样，大口径毛细管柱用分流进样或者不分流进样都可以，但从重现性和灵敏度方面考虑，建议选择不分流进样模式。苯系物的沸点较低，难以实现柱头聚焦，因此瞬间不分流模式难以应用。若使用分流模式，要选择合适的分流比，分流比对灵敏度和分离效果都会产生影响，这在后面还会讨论。

其次是进样口温度，苯系物易挥发，进样口温度在 100~150℃ 左右已经完全能够使样品瞬间气化，没必要使用更高的气化温度，设置温度太高反而对重现性不利。

进样量对于目前使用的仪器来说通常是 1 μL 液体样，或者几十到几百 μL 气体样。但是早期标准会使用比较大的进样量，这是因为早期仪器使用的是较粗的填充柱，内径达 4mm。柱容量与横截面积成正比，2mm 内径填充柱一般进样 1 μL 液体或者 500 μL 气体，这是目前仪器常见的规格；3mm 内径填充柱的进样量可达 2 μL 以上的液体或者 1~2mL 气体；4mm 内径填充柱的进样量可达 5 μL 液体或者 5mL 气体，但这种规格的仪器和色谱柱现在已经很少生产了。毛细管柱与填充柱无法直接比较，但也有类似规律，所以内径较小的需要使用较大的分流比。

3.1.2 检测器

FID 对于检测苯系物是最合适的。检测器温度设置 150~180 即可，因为一般比最高柱温高 20℃ 就能防止冷凝问题，太高反而使样品分解、喷嘴积碳的危险增加。FID 工作中比较重要的参数是氮、氢、空三气的流量，一般要求接近 1:1:10，通常是氮气 30~40mL/min、氢气 35~40mL/min、空气 350~450mL/min。需要注意的是，这个流量比例的计算中要把载气包括进去。例如大口径毛细管柱使用氢气做载气，柱流量 10mL/min 时，作为燃烧气的氢气流量需相应的减小 10mL/min；再比如 2mm 内径填充柱使用氮气做载气，柱流量 15mL/min 时，作为补充气的氮气应调整至 15~25mL/min，这样才能获得最佳的检测灵敏度。

3.1.3 色谱柱

这方面包括色谱柱的选择，以及柱流量、柱温三个方面。

首先是选择合适的色谱柱。固定相型号是色谱柱核心参数，不同型号固定相在分离选择性上的差异后面还会详细讨论，这里先总结一些关于柱规格的一般规律。填充柱的规格涉及到色谱柱制备的相关技术，已经超出一般检测技术的范畴，这里暂不讨论。毛细管柱规格一般包括内径、膜厚、柱长三个参数，柱长的影响是显而易见的，而对于内径和膜厚很多人认识不足或者有误解。

膜厚是很多人在选择色谱柱是经常忽略的一个参数，但实际上对保留时间、分离度、峰型等都有重要影响。一般来讲，增大膜厚使容量因子增加，其结果不仅仅是保留时间延长，更重要的是可以使弱保留的物质分离效果变好，所以针对低沸点物质应选用液膜较厚的色谱柱，详细推导可参见各仪器分析教材中关

于色谱理论的部分。对于高沸点物质，提高膜厚对分离度没有明显的好处，还使分析时间显著加长，所以一般要选择较薄的液膜。另外，低沸点物质的峰型也会因为厚液膜的聚焦作用而改善。

对于柱内径，很多人在认识上存在误区。一般认为内径小的柱效高，所以分离效果更好。但这只是理论上推导的结果，实际应用中既要考虑色谱柱制造的品质，又要注意仪器与色谱柱的匹配。根据理论推导，0.53mm 内径的色谱柱的柱效在 1500 塔板/m 左右，0.32 内径的约为 2000~3000 塔板/m，0.25mm 内径的可达 5000 塔板/m。但是实际生产的产品很难达到完美状态，实测值通常远低于理论值，只有少数大厂的产品才有接近理论极限的品质。在一些国产色谱柱的使用中，经常会遇到过 0.53mm 柱只有不到 300 塔板/m 的情况、0.25mm 柱刚刚超过 1000 塔板/m 的情况。即使购买了品质很好的色谱柱，柱效高低还会受柱外效应的制约，如果仪器的性能不足，特别是分流进样口效果不好时，会使柱效大打折扣。对于这样性能不佳的仪器，使用小口径柱是无法发挥其高柱效的优势的，同时小口径柱要求更高的分流比，这类性能不佳的仪器在分流比较高时重现性会显著降低，灵敏度损失更加显著。所以，我的建议是，国产中低端色谱应优先选用 0.53mm 的大口径毛细管柱，在不分流或者分流比较小的条件下使用；配有自动进样器和 EPC 的高端色谱选用 0.32mm 口径的毛细管柱；只有在高速、高通量应用，以及与质谱联用时，才应该考虑 0.25mm 或更小内径的毛细管柱。

在色谱柱的型号规格确定之后，柱流量和柱温的确定是比较简单的。毛细管柱的流量是由最佳线速度决定的，详细推导可参阅范迪姆特方程的相关理论教材，其结论就是，使用氮气作为载气时线速度 15~20cm/s 较合适，使用氢气载气时线速度 40~60cm/s 较合适，使用氦气载气时线速度 30~40cm/s 较合适。一般可适当增大流速仪节省分析时间，但线速度太高会使分离度降低。线速度与流量的测量与换算，目前大部分仪器可以通过 EPC 完成，也有相关的计算软件，这里就不讨论了。填充柱的流量也是较为固定的。具体各种柱的流量可参考下表：

载气种类	毛细管柱内径 / mm			填充柱内径 / mm				
	0.53	0.32	0.25	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
氢气流量 (mL/min)	6~10	3~4	2~3	10~15	15~20	20~30	40~60	-
氮气 (mL/min)	2~4	1~2	0.5~1	5~8	8~10	10~15	15~30	30~50
氦气 (mL/min)	4~8	2~3	1~2	8~12	10~15	15~25	-	-

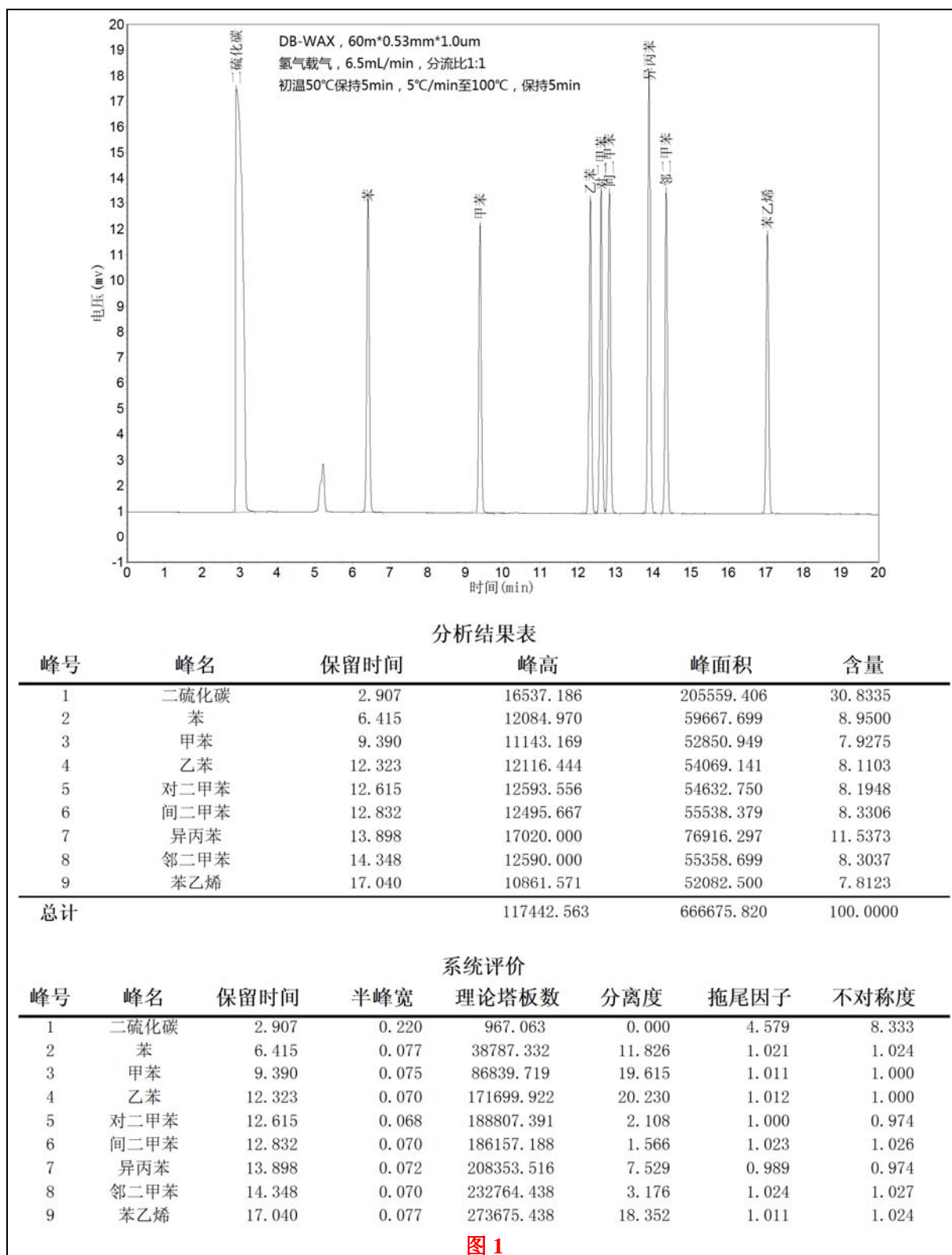
需要说明的是，一般氢气是首选的载气，其次是氦气，使用这两种载气，能够在不损失分离度的前提下将分析时间缩短一半。有些人主观的认为氢气危险，不敢使用氢气作为载气，这是没有依据的。只要操作符合规范，使用氢气完全是安全可靠的，国外近十几年的发展趋势就是用氢气代替氦气做载气，留意安捷伦色谱柱的出厂检验报告就会发现，基本上所有的标准检验条件都是用氢气做载气的。况且 FID 本身就必须用氢气，如果认为氢气不安全，岂不是连 FID 也不要用了！

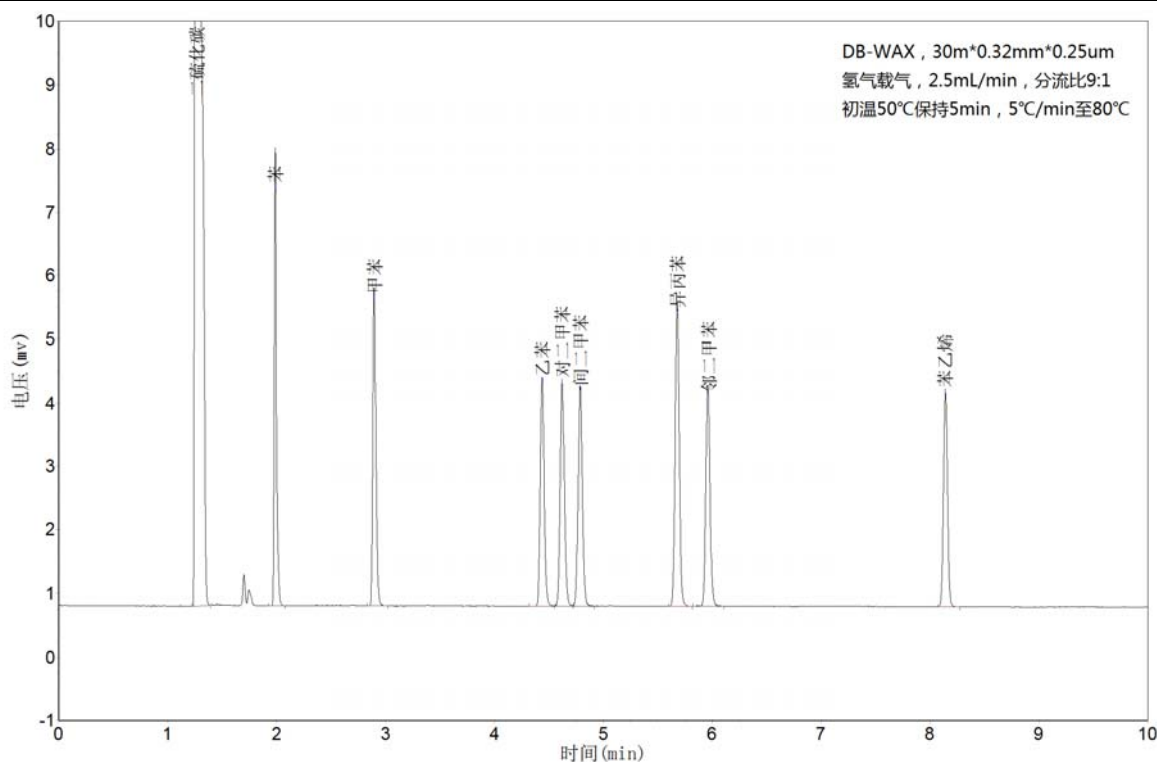
柱温的确定一般参考目标物的沸点及其与固定相的亲合力。对于苯系物，柱温一般在 50~120 范围内。使用填充柱一般是 60~90℃ 范围内的恒温操作。使用毛细管柱一般是初始 50℃ 保持 2~5min，然后以 5~10℃/min 的速度升温至全部出峰。后面会给出具体实例。这里要强调的是，柱温的选择不单影响出峰时间和分离效果，还与峰型密切相关。使用较低的初始柱温可以使低沸点组分实现聚焦，从而获得较为尖锐的峰型。特别是使用热解吸进样配合毛细管柱分析时，样品的初始谱带较宽，如果没有较低的初始柱温实现聚焦，峰型将惨不忍睹。所以即使恒温条件下做标样没问题，也还是建议采取程序升温，初温设为 40~50℃ 效果较好。填充柱的柱流量较大，而且本身峰宽也较大，所以初始谱带宽度不是主要影响因素，一般使用恒温操作。

3.2 使用 PEG 毛细管柱的条件

PEG 是强极性固定相，通过诱导力作用可以实现二甲苯异构体的分离。使用大口径、厚液膜、长柱是较为理想的选择。60m*0.53mm*1.0 μm 规格的 PEG 柱，在不分流或者低分流比条件下使用，可以同时获得好的分离效果（图 1）和优异的重现性。若换用 0.32mm*0.25 μm 柱，柱效更高、分析速度更快，但必

须使用较大的分流比(图2)。实验证明,分流低于4时峰展宽就已经较为明显,无法发挥小口径柱柱效高的优势。而分流比较大时不仅灵敏度降低,还对重现性不利,即使用自动进样器,也能明显的发现99:1分流时重现性比9:1分流时要差一些,而且沸点差异较大的各种组分出现“分流歧视”的现象。当然,仪器的性能越好这种问题就越不明显,但目前的技术水平下,这一问题还无法彻底解决。所以我建议,如果不是十分必要,不应该选用太大的分流比。





分析结果表

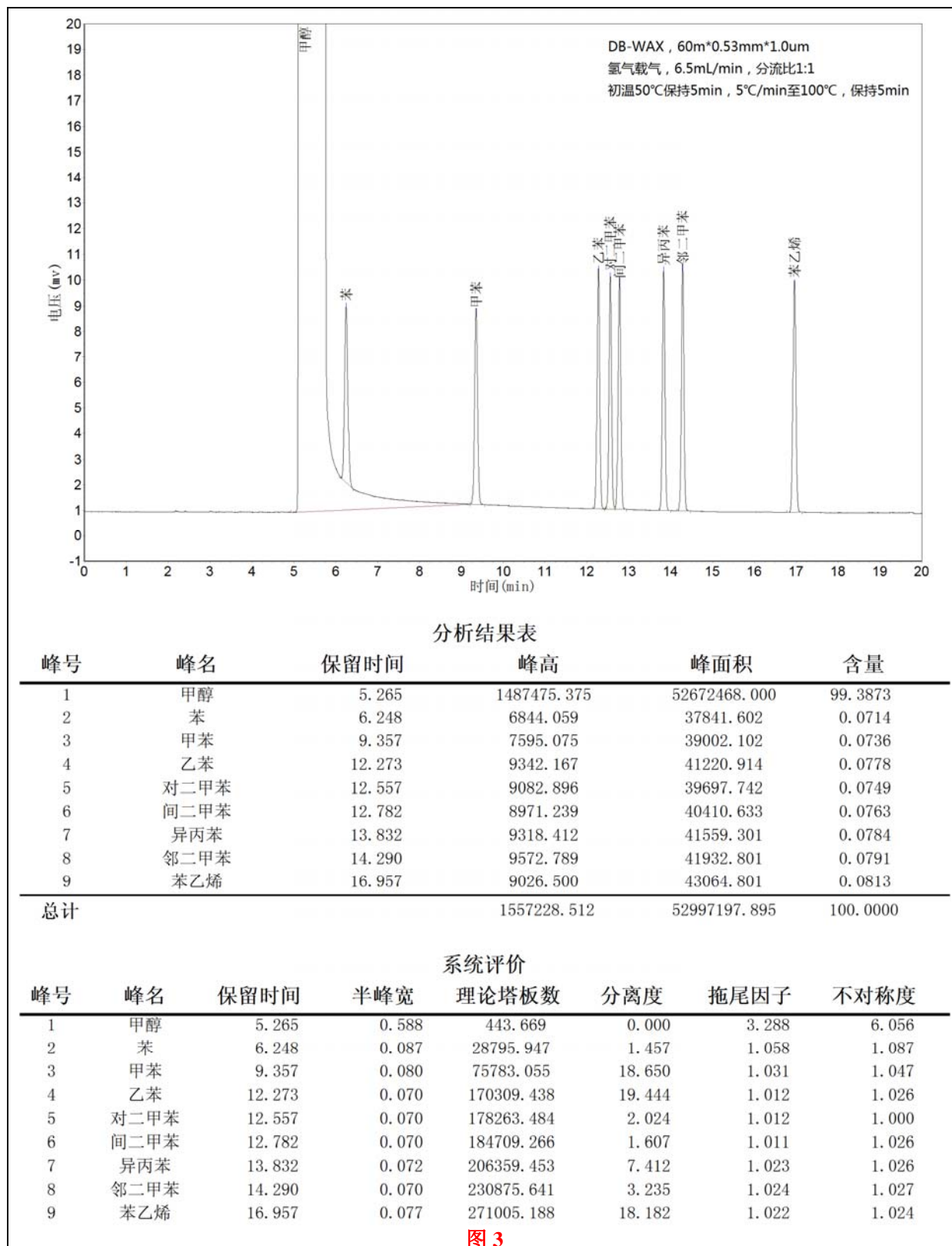
峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1	二硫化碳	1.265	13703.500	59342.898	42.8823
2	苯	1.990	6952.222	10394.100	7.5110
3	甲苯	2.898	4893.391	9215.100	6.6590
4	乙苯	4.440	3571.583	9282.456	6.7077
5	对二甲苯	4.623	3508.972	9326.467	6.7395
6	间二甲苯	4.790	3442.417	9437.574	6.8198
7	异丙苯	5.682	4706.769	13052.200	9.4318
8	邻二甲苯	5.965	3394.000	9407.800	6.7983
9	苯乙烯	8.140	3256.000	8927.000	6.4508
总计			47428.854	138385.595	100.0000

系统评价

峰号	峰名	保留时间	半峰宽	理论塔板数	分离度	拖尾因子	不对称度
1	二硫化碳	1.265	0.082	1329.233	0.000	2.300	3.714
2	苯	1.990	0.023	40296.035	6.905	1.417	1.636
3	甲苯	2.898	0.028	57971.043	17.581	1.250	1.429
4	乙苯	4.440	0.040	68258.352	22.561	1.125	1.190
5	对二甲苯	4.623	0.042	68209.164	2.245	1.100	1.136
6	间二甲苯	4.790	0.043	67691.883	1.961	1.120	1.182
7	异丙苯	5.682	0.043	95239.492	10.288	1.058	1.087
8	邻二甲苯	5.965	0.043	104975.156	3.269	1.037	1.087
9	苯乙烯	8.140	0.042	211437.063	25.588	1.038	1.091

图 2

在溶剂为甲醇时，苯峰处于甲醇峰的拖尾上，若使用大口径厚液膜柱，分离度基本上可以接受（图 3），但使用 0.32mm*0.25 μm 柱时完全无法分离苯和甲醇（图 4a）。所能够采取的措施只有进一步提高分流比，当分流比达到 49:1 时，可以实现苯与甲醇的分离，但灵敏度损失严重（图 4b）。从色谱图上可以看出，苯峰被甲醇覆盖的原因在于甲醇峰的过载。如果是微量的甲醇，使用小口径柱会有更好的分离效果，但作为溶剂，甲醇在小口径柱上的过载更加显著，导致溶剂峰展宽，从而与苯无法分离。因此使用大口径、厚液膜的色谱柱，对于处理溶剂峰更有优势。



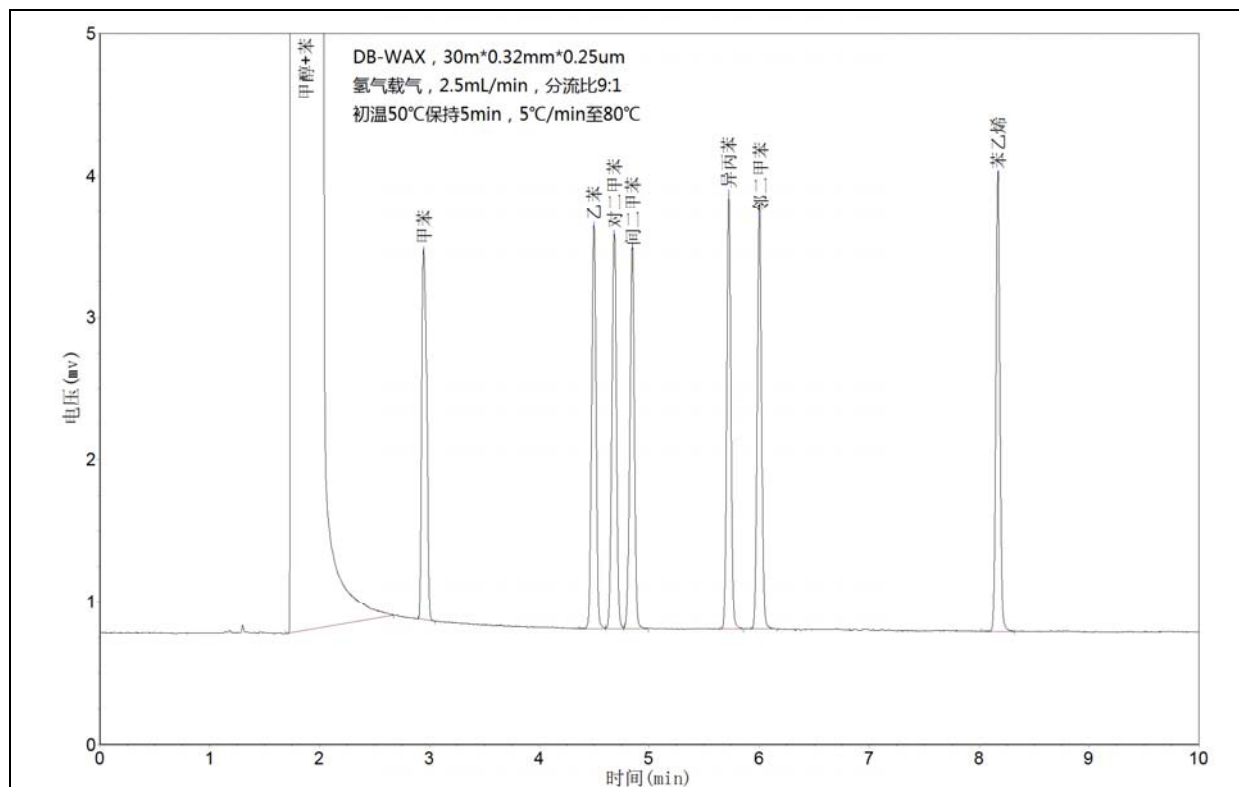


图 4a

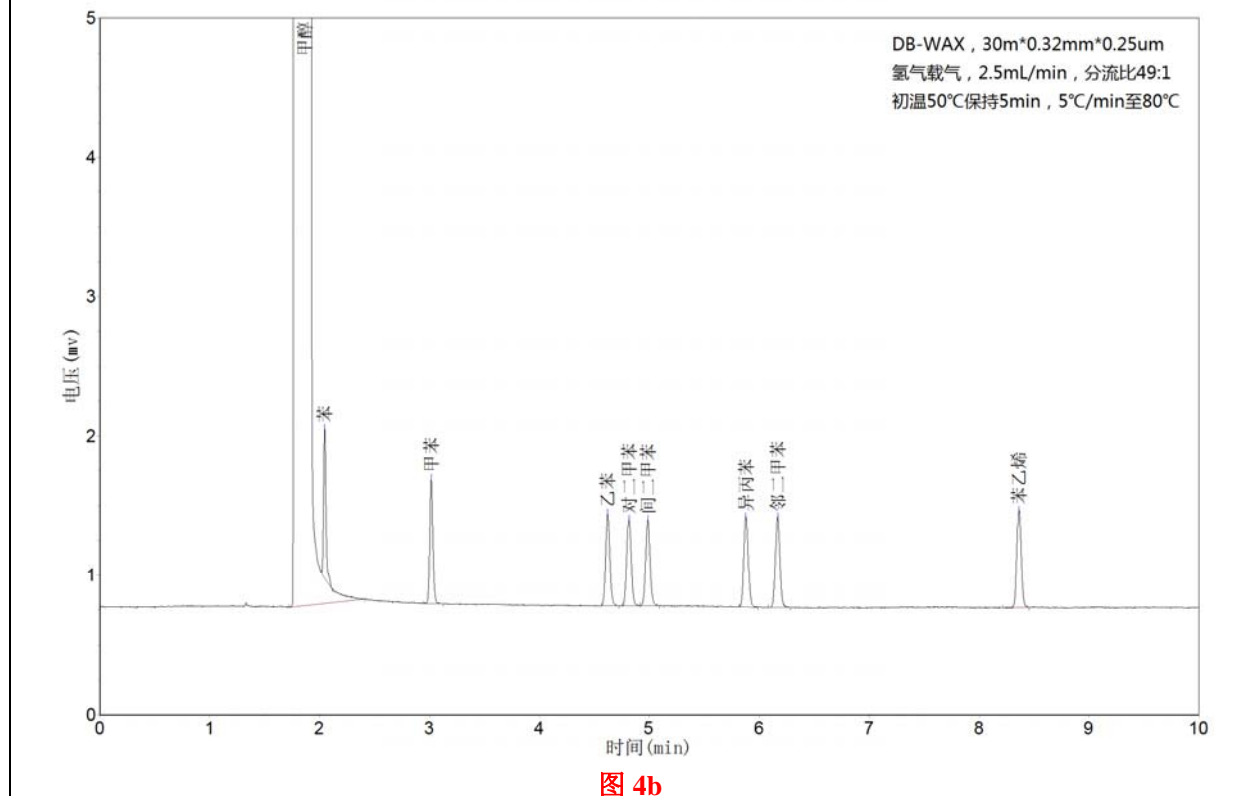


图 4b

3.3 使用弱极性毛细管柱的条件

6%氰丙基苯基-94%甲基-聚硅氧烷是检测 VOC 最常用的固定相，以 DB-624 为代表。这种毛细管柱也常用于检测苯系物，但分离效果并不理想，对、间二甲苯无法分离，邻二甲苯和苯乙烯只能略微区别（图 5）。其他弱极性毛细管柱也能用于检测苯系物，例如聚甲基硅氧烷 SE-30（图 6a、图 6b），14%氰丙基苯基-86%甲基-聚硅氧烷 OV-1701（图 7a、图 7b）。弱极性毛细管柱都无法分离对、间二甲苯。邻二甲苯与苯乙烯的出峰顺序和分离度却各有不同。这两种物质与固定相之间的作用力，除了色散力以外，还有诱导力，而且苯乙烯更加容易被极化，所以随着固定相极性的增强，苯乙烯保留时间增加更多。在完全非极性的 SE-30 固定相上只考虑色散力、不考虑诱导力，苯乙烯保留时间小于邻二甲苯。在极性较强的 OV-1701 固定相上，苯乙烯的诱导力作用显著比邻二甲苯强，而且诱导力起的作用超过了色散力，所以苯乙烯保留时间比邻二甲苯长。对于极性更强的固定相，苯乙烯出峰比邻二甲苯延迟更多。对于 DB-624 固定相，其极性介于 SE-30 与 OV-1701 之间，苯乙烯的色散力比邻二甲苯弱、但诱导力比邻二甲苯强，而且二者正好处于平衡，所以两者几乎同时出峰，难以分离。这一现象是由分之间作用力决定的，因此改变色谱条件难以改善二者的分离效果。因此涉及到邻二甲苯与苯乙烯分离的问题是，切勿使用 6%氰丙基苯基-94%甲基-聚硅氧烷固定相，选择极性较强的固定相更为有效。

使用弱极性毛细管柱的优势在于溶剂峰分离较好，甲醇在弱极性柱上保留较弱，出峰比二硫化碳还早。不论是二硫化碳溶剂还是甲醇溶剂，都不会干扰苯峰。

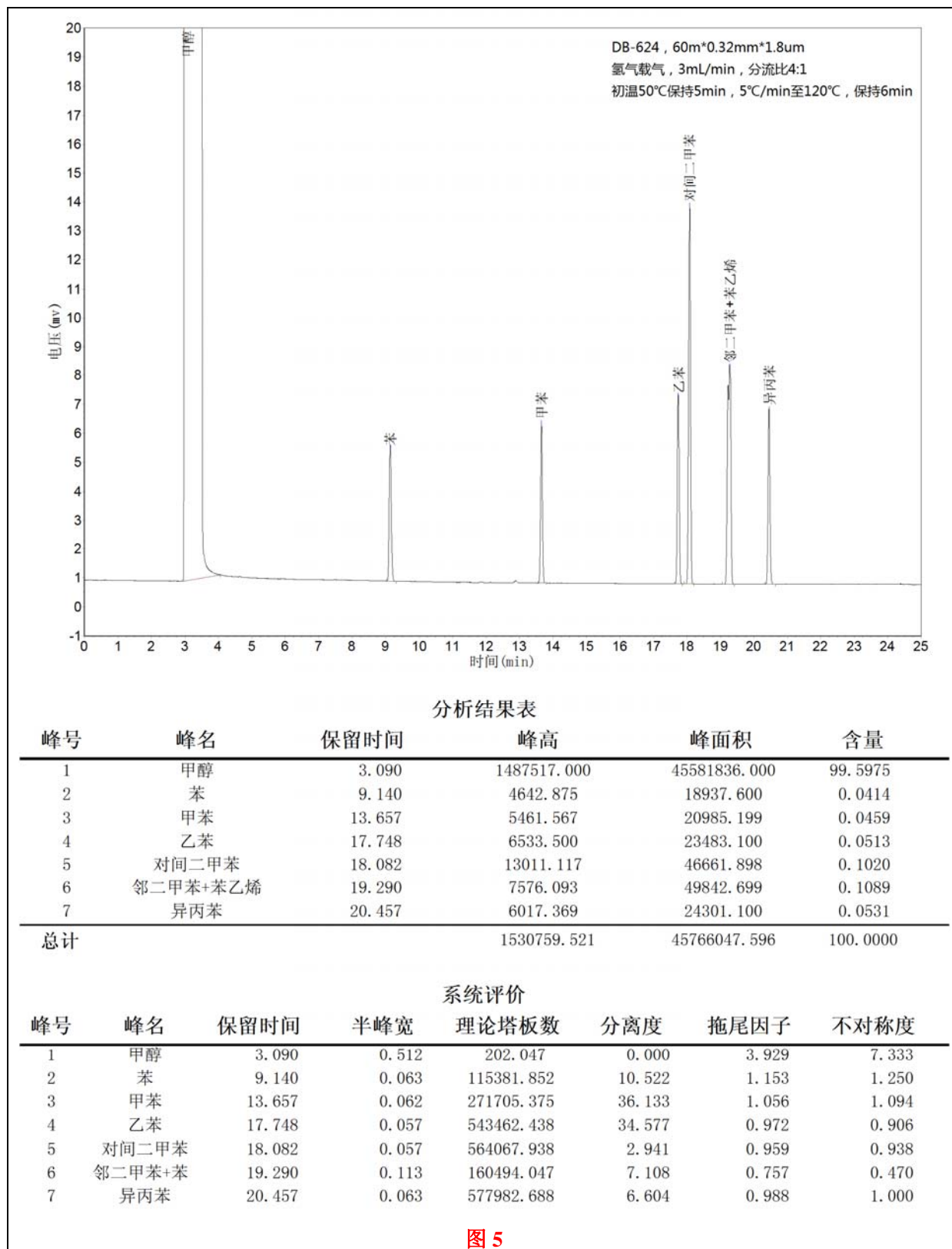


图 5

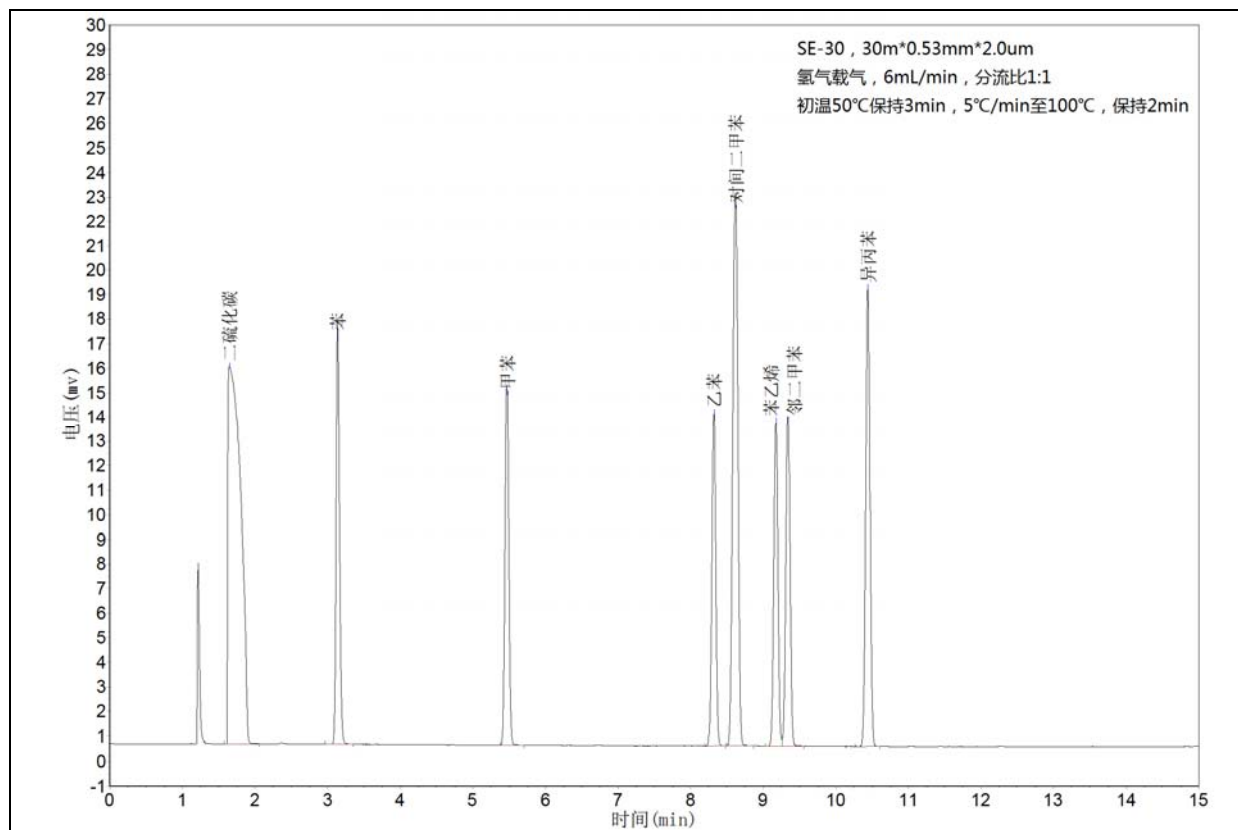


图 6a

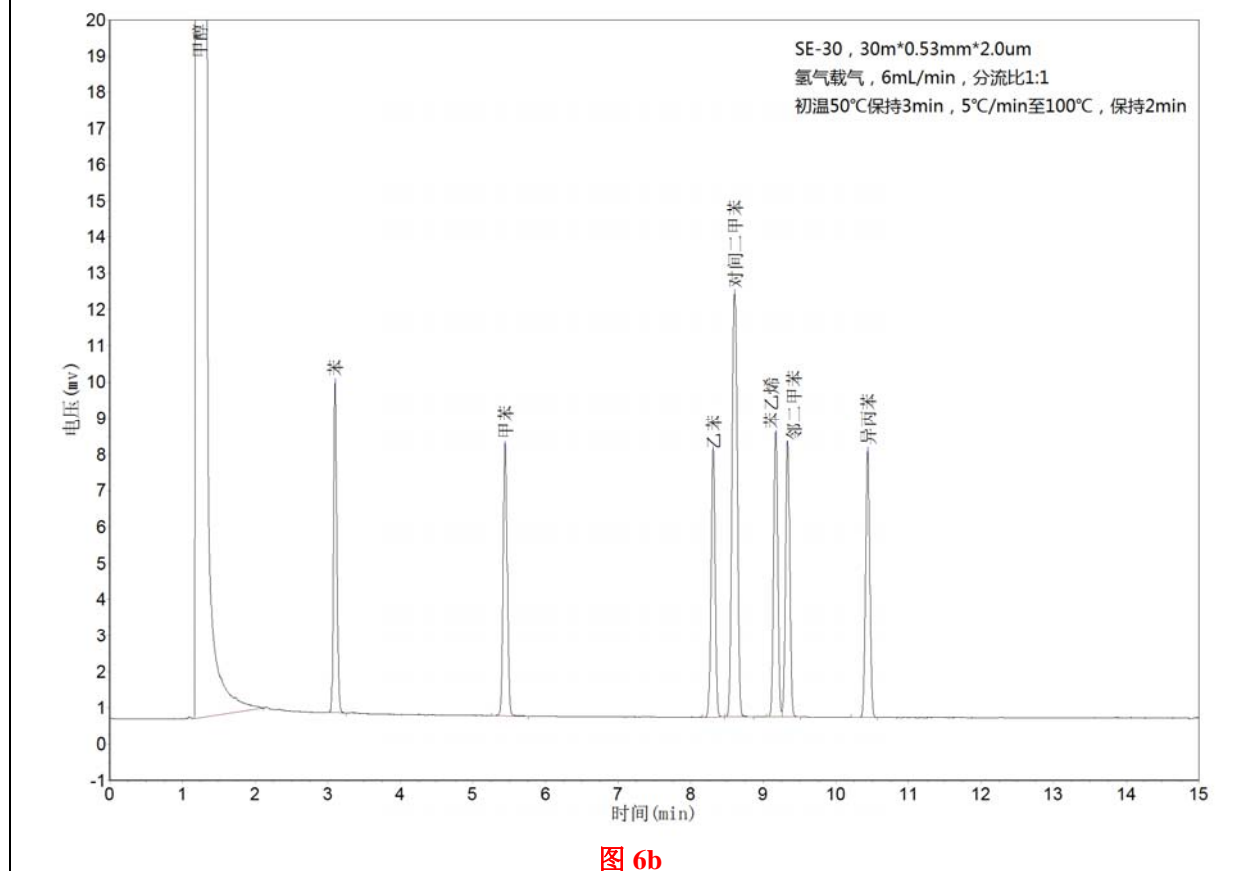


图 6b

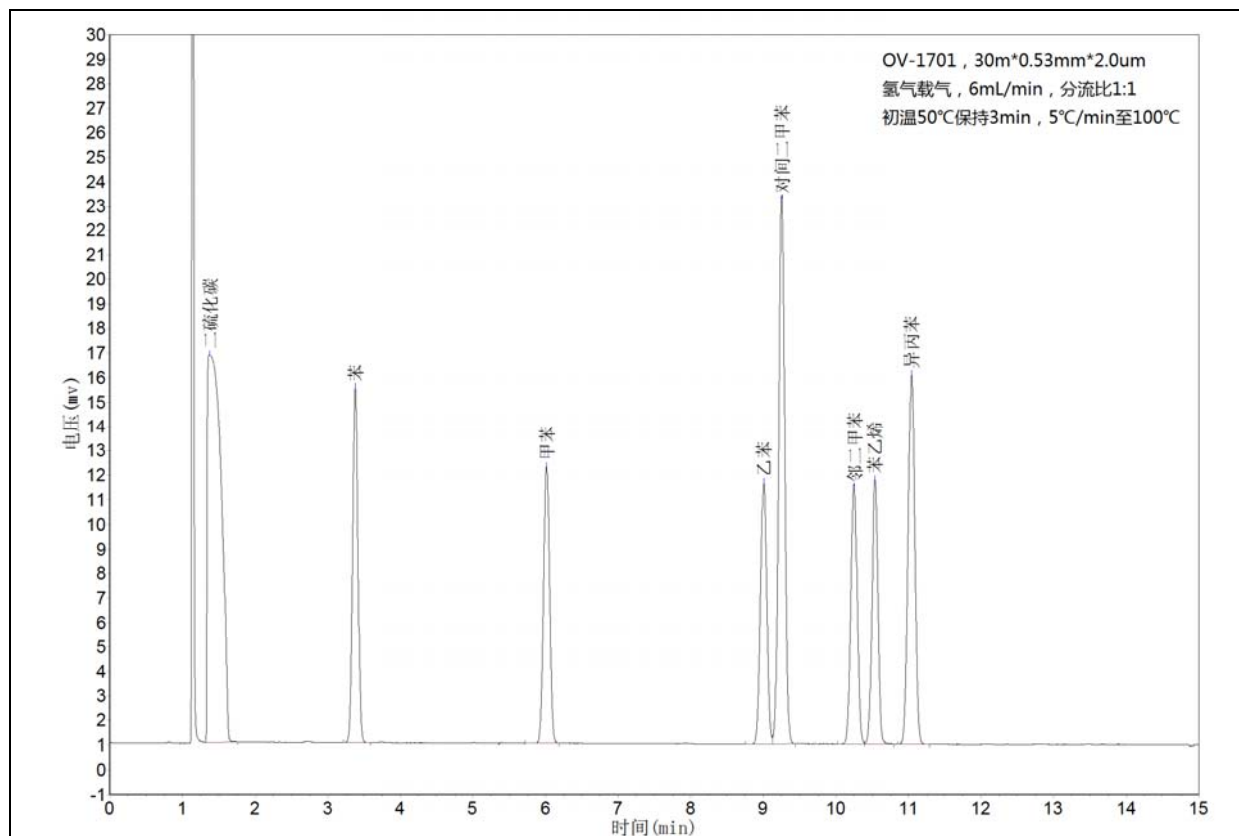


图 7a

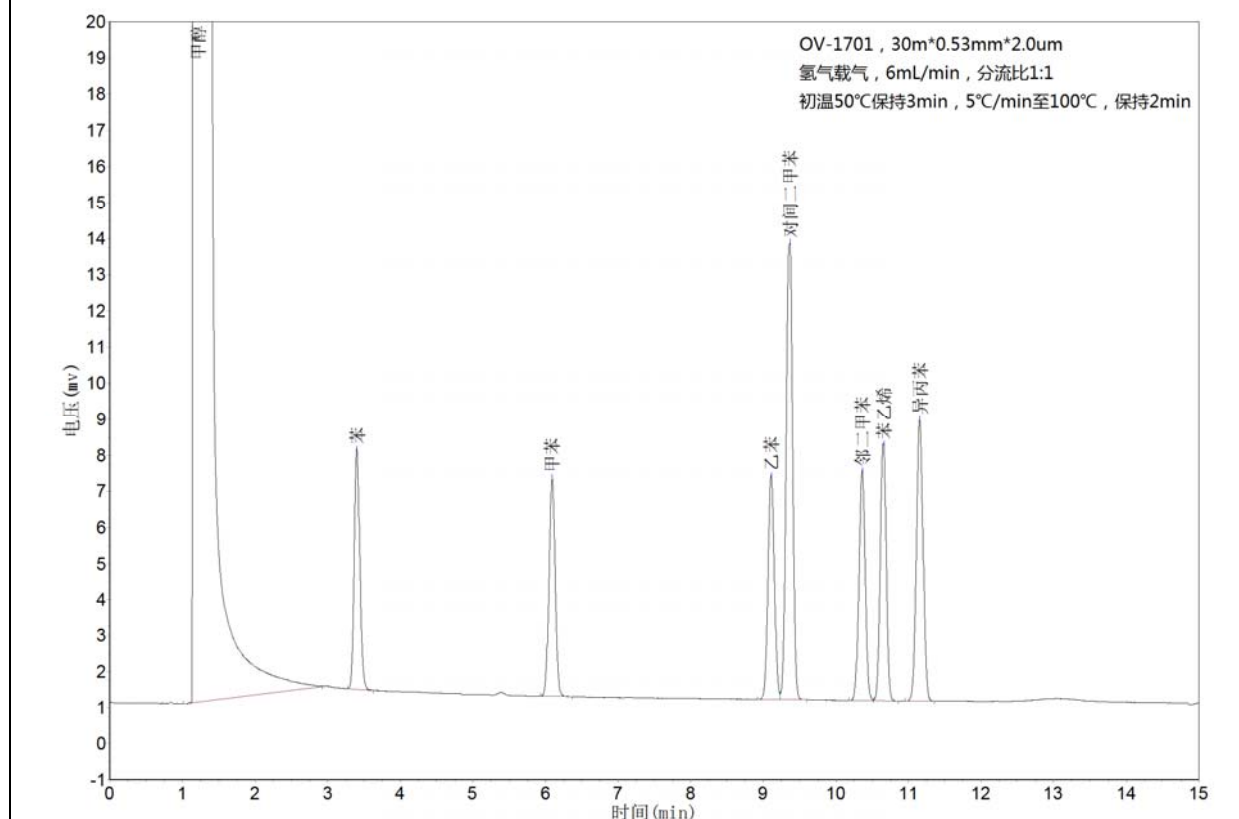


图 7b

3.4 使用有机皂土填充柱的色谱条件

有机皂土是蒙脱土的季铵盐，他是一种对取代芳烃的位置异构体有特殊选择性的固定相，特别是在分离对二甲苯和间二甲苯方面效果突出。将有机皂土与邻苯二甲酸二任酯（DNP）混合使用，可以制得用于苯系物检测的专用填充柱，这是国内外广泛采用的经典分离方法，国外的部分现行标准也在使用。

用于 8 种苯系物（包括异丙苯）分离时，应该使有机皂土的负载量低于 DNP 的负载量，并且需要在较低柱温（60~70℃）下操作（图 8）。如果不考虑异丙苯，可以使机皂土的负载量高于 DNP 的负载量，并在较高柱温下操作（80~100℃），这样可以使对、间二甲苯分离度更高，并且使分析时间缩短（图 9）。但应注意的是，此条件下邻二甲苯与异丙苯无法分离。

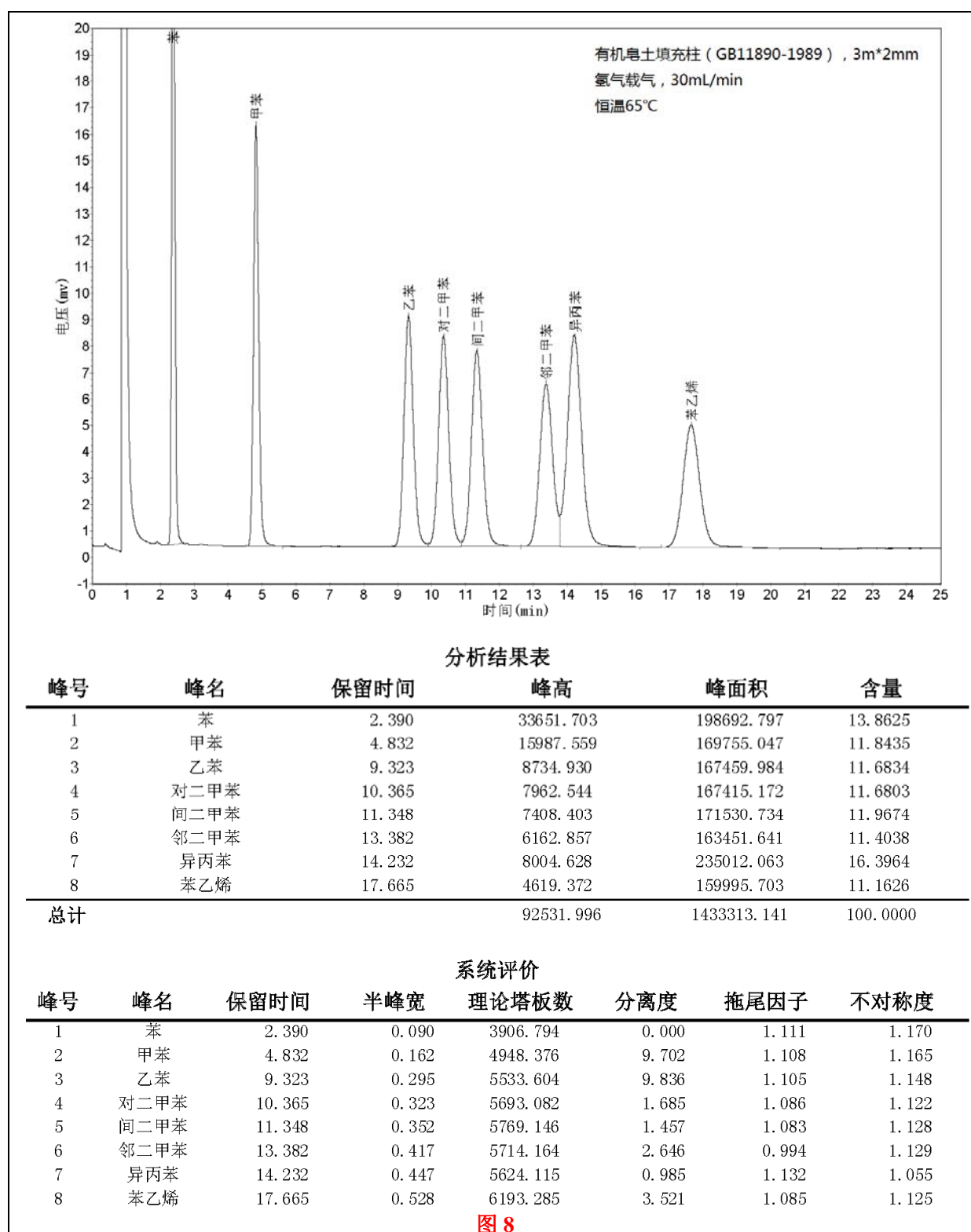


图 8

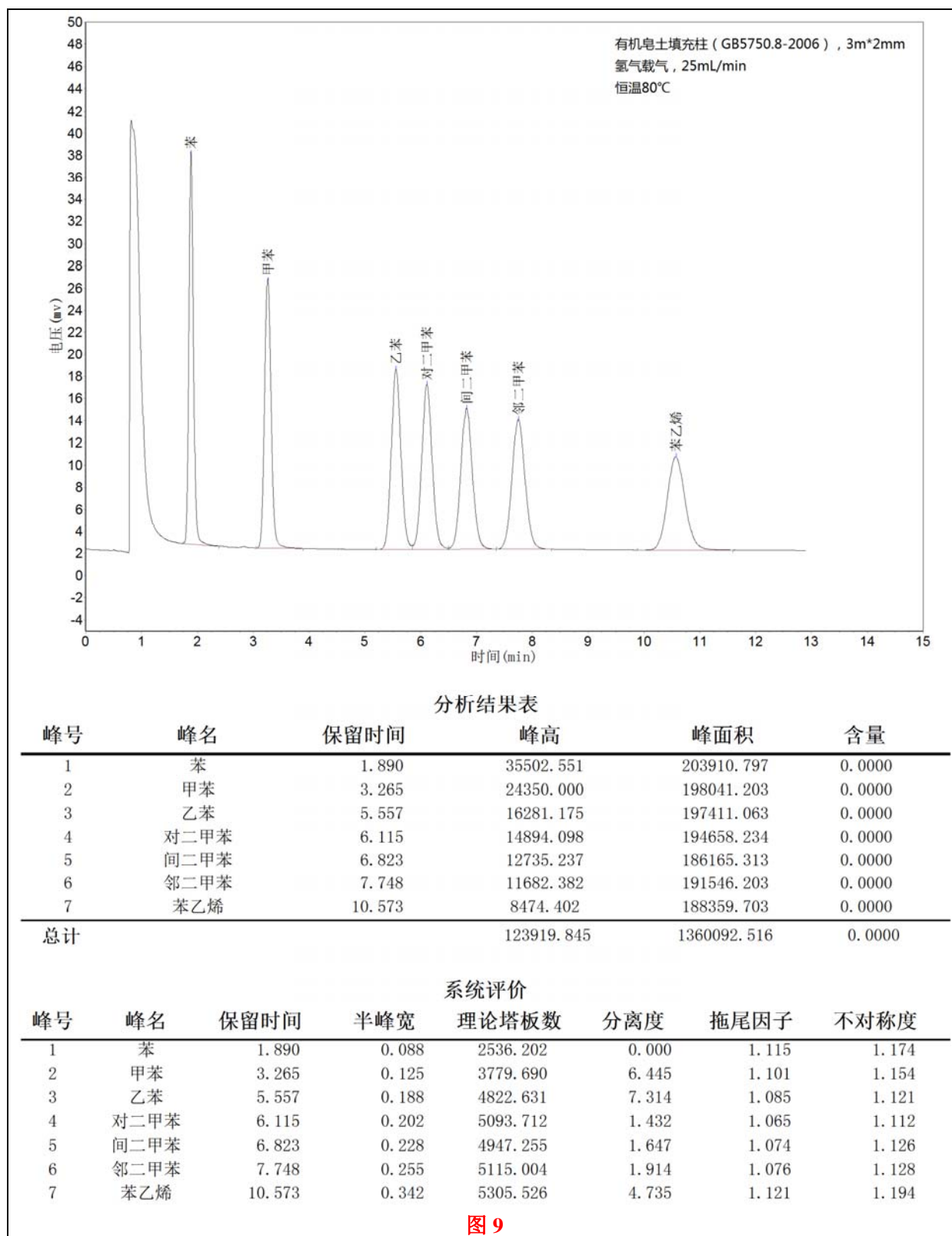


图9

3.5 使用其他填充柱的色谱条件

其他的常规填充柱一般都无法实现苯系物的有效分离，但现行标准方法中仍然保留了一些针对部分或单一苯系物进行测定的方法，主要涉及到 PEG 固定相和聚甲基硅氧烷固定相（SE-30 或 OV-101 等）。

PEG 固定相极性很强，是除有机皂土外对二甲苯异构体选择性最好的固定相，但是在柱效不够高的时候仍然无法实现异构体的有效分离（图 10）。要想尝试 PEG 填充柱分离二甲苯异构体，必须使用 9m 以上的长柱，理论塔板数需要接近 1.5 万，单次的分离时间几乎需要 1 小时（图 11）。这种情况显然是没有实用意义的。

对于 PEG 固定相，还需要说明的是，目前常用的是分子量 2 万的 PEG，其最低使用温度一般不能低于 60℃。在更低的温度下，PEG 有结晶的趋势，其结果是使传质阻力显著加大，保留变弱、峰变宽。所以长期未使用的 PEG 柱在使用前最好先 100℃ 以上活化，然后降温到使用温度。经过高温活化的 PEG 柱在 50℃ 可以短期使用，不会马上出现结晶的问题，但进过较长时间后就可能会观测到柱效降低的现象。在 60℃ 使用则是比较保险的。PEG 固定相的毛细管柱也有类似问题，但经过厂家的改进，一般结晶温度已经明显降低。

非极性的聚甲基硅氧烷固定相对苯系物选择性较差。SE-30 填充柱分离苯系物效果不好（图 12a）而且不能应对甲醇的溶剂峰拖尾（图 12b）。

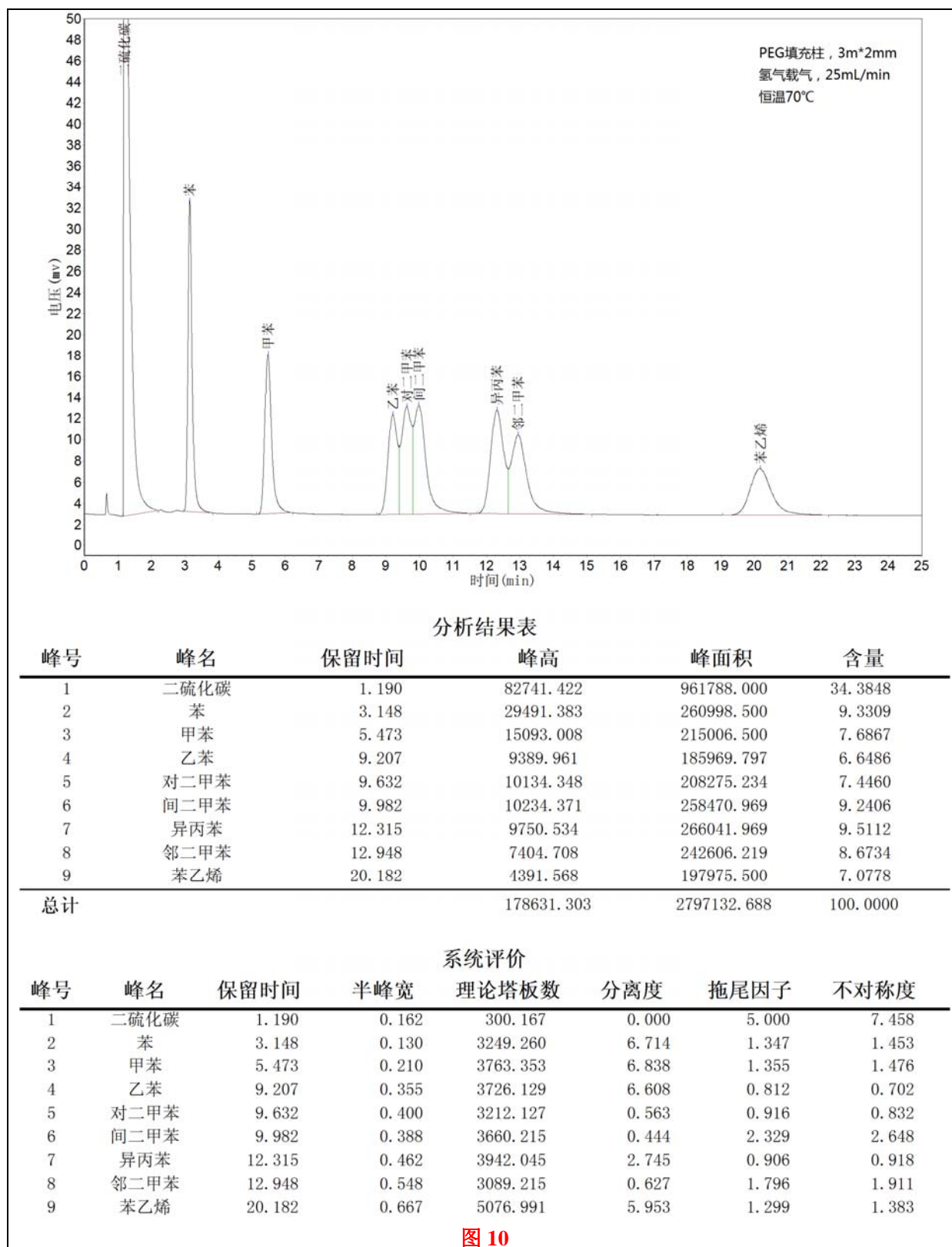


图 10

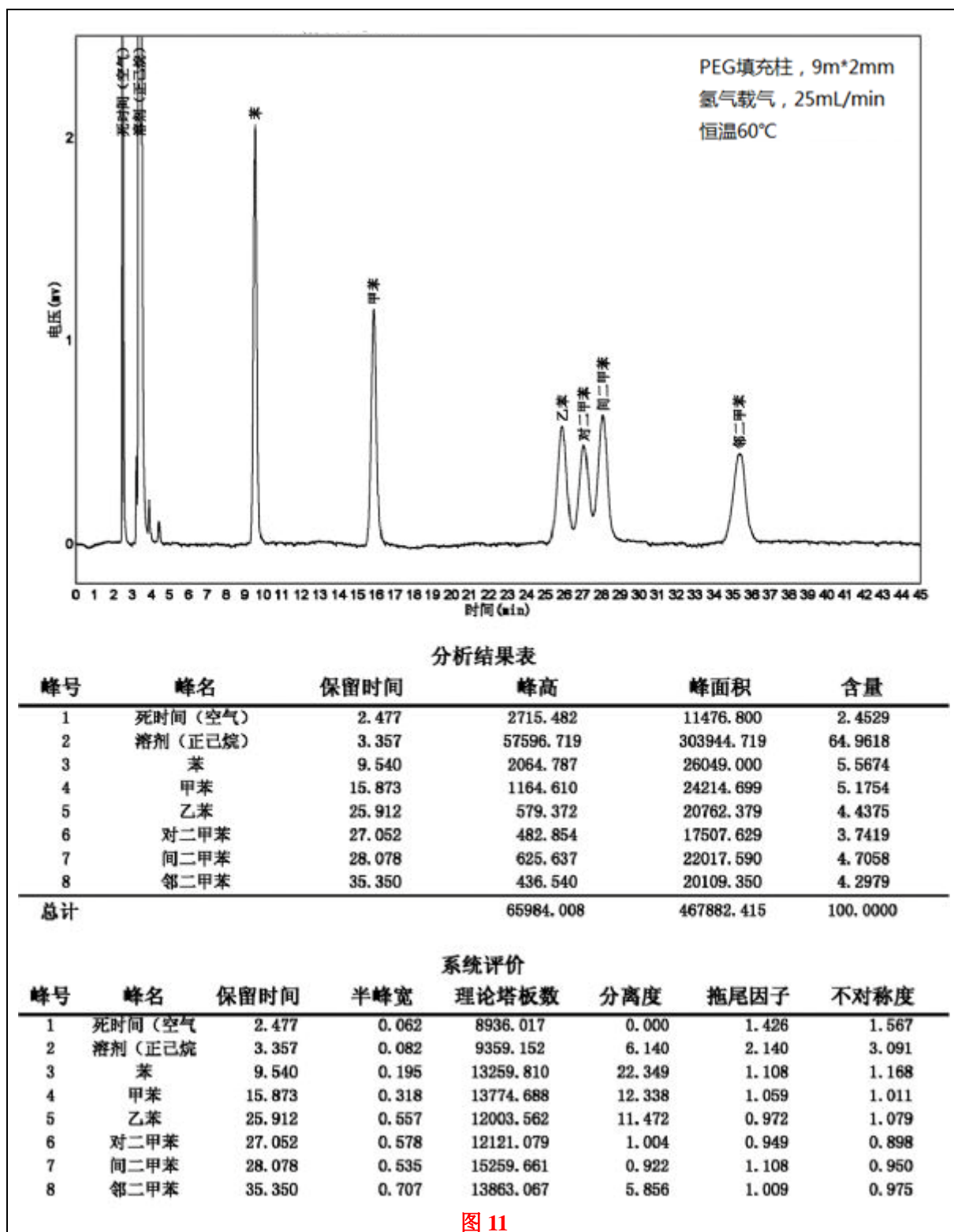


图 11

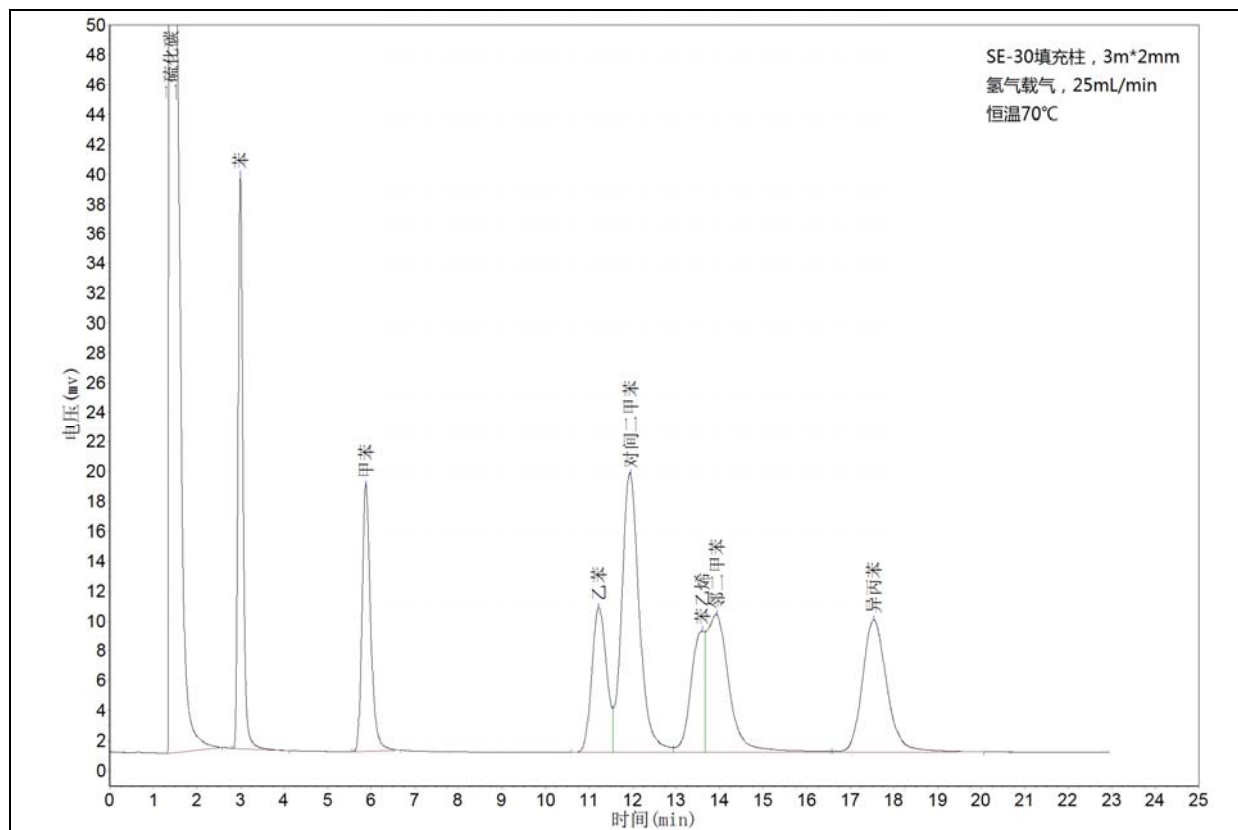


图 12a

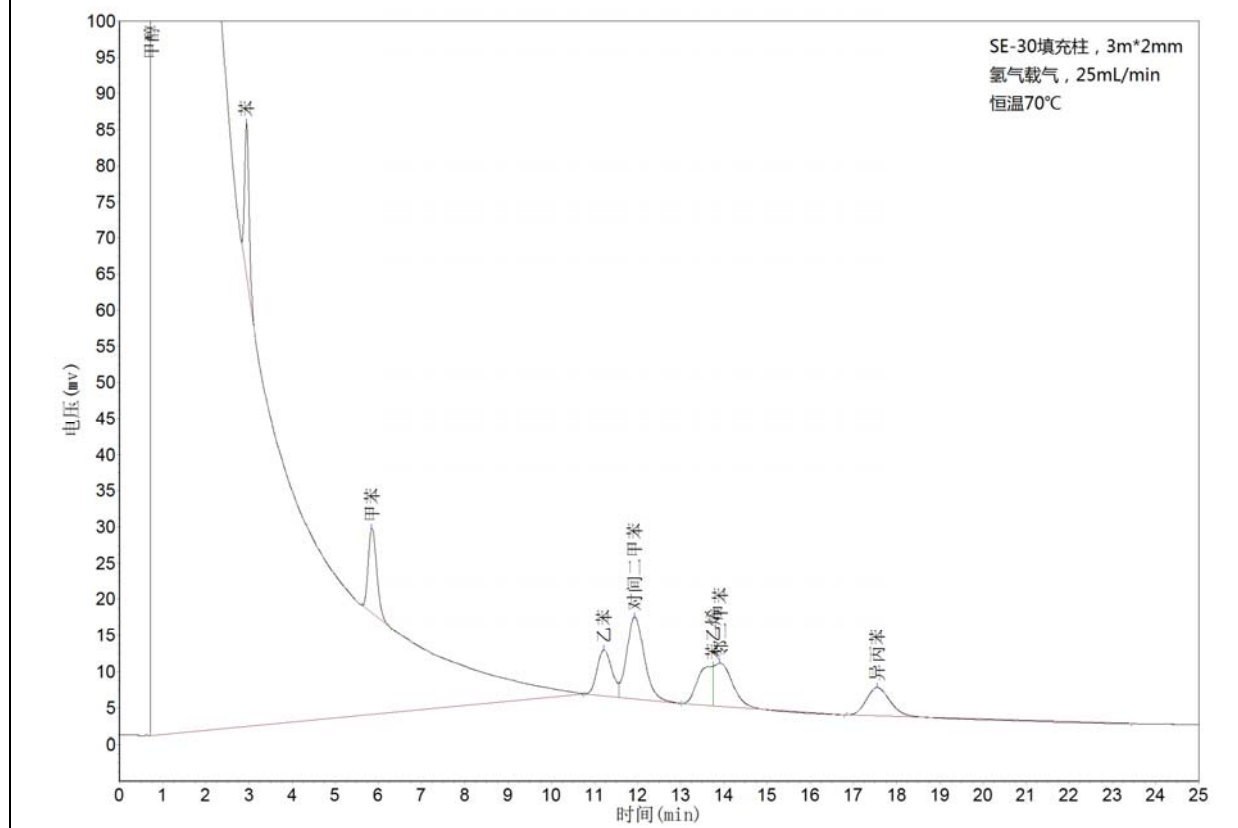


图 12b

3.6 关于热解吸进样

气体样品的吸附管采样和水样的吹扫捕集处理之后，都会涉及到热解吸进样。按“GBZ/T 160.42-2007”中高温通气解吸，然后收集 100mL 解吸气体，取一部分解吸气体进样，这种方法属于离线热解吸，操作麻烦，效果也不太好。目前使用较多的是在线热解吸，就是将吸附管通过切换阀接入色谱载气气路，解吸气体直接进入色谱柱进行分离。

正是由于解吸气路与载气气路直接连通，所以进样条件与分离条件就必须综合考虑，甚至检测方面也会同时会受到影响。采样管或者捕集管中吸附剂要有足够的量且吸附能力要足够强，这样才能保证采样时的完整可靠，但是到解吸时就遇到矛盾了：吸附剂量太多、吸附能力太强就难以解吸下来。这时候在操作条件上就必须十分注意：

(1) 为了能完全、迅速解吸，解吸温度要足够高，解吸炉与吸附管的传热要好。但是温度太高容易造成样品分解。对于苯系物一般选用 250℃ 已经足够，最高不宜超过 280℃。

(2) 解吸流量要足够大，以保证样品能够在尽可能短的时间内从吸附管流出，这就是前面提到的初始谱带宽度的问题。据我了解的情况，国内一般的采样管（内径 4~5mm，装填 200mg 吸附剂）和常见的一级热脱附装置适用的脱附流量通常要在 10mL/min 以上，有些质量不佳的热脱附装置甚至需要 30mL/min 的流量才能有效脱附。如果脱附流量太小，试样就会缓慢流出，结果就是色谱法很宽，分离效果受影响。

(3) 色谱柱的流量与解吸流量要匹配。前面已经提到，解吸流量要大一点比较好，但毛细管柱流量却不能太大，所以解吸出来的样品不能全部进入色谱柱，需要分流。为了兼顾分离效果、灵敏度、重现性，最好选择大口径毛细管柱，这样就不需要太大的分流比。对于内径 4~5mm、装填 200mg 吸附剂的吸附管和性能比较好的热解析仪，15mL/min 的解吸流量已经能够满足瞬间解吸的要求，结合 0.53mm 毛细管柱使用 5mL/min 的流速，在 2:1 的分流比条件下就能获得比较好的分离效果（图 13a）。而且，使用 0.53 mm 毛细管柱时甚至可以考虑不分流进样，这样可以获得最好的重现性，但解吸速度慢造成峰宽增大，必须靠较低的初始柱温实现样品聚焦，这种情况下一般低沸点组分的峰型不好（图 13b）。若使用填充柱，柱流量通常为几十 mL/min，与一级热脱附的流量匹配较好，这也是标准中要求一级热脱附使用填充柱的原因。

(4) 0.32mm 毛细管柱应配合二级热脱附仪使用，若有液氮冷却聚焦装置则可以使用 0.25mm 毛细管柱。若没有上述设备，柱内径越小就不得使用更大的分流比，导致的结果是灵敏度和重现性显著降低。

另外，热解吸进样使用玻璃（石英）吸附管比不锈钢吸附管效果更好。虽然苯系物较为稳定且不易吸附，但是在进行高温脱附时还是有拖尾的现象，虽然差异并不显著，但条件允许时，用玻璃（石英）吸附管会有更好的效果。

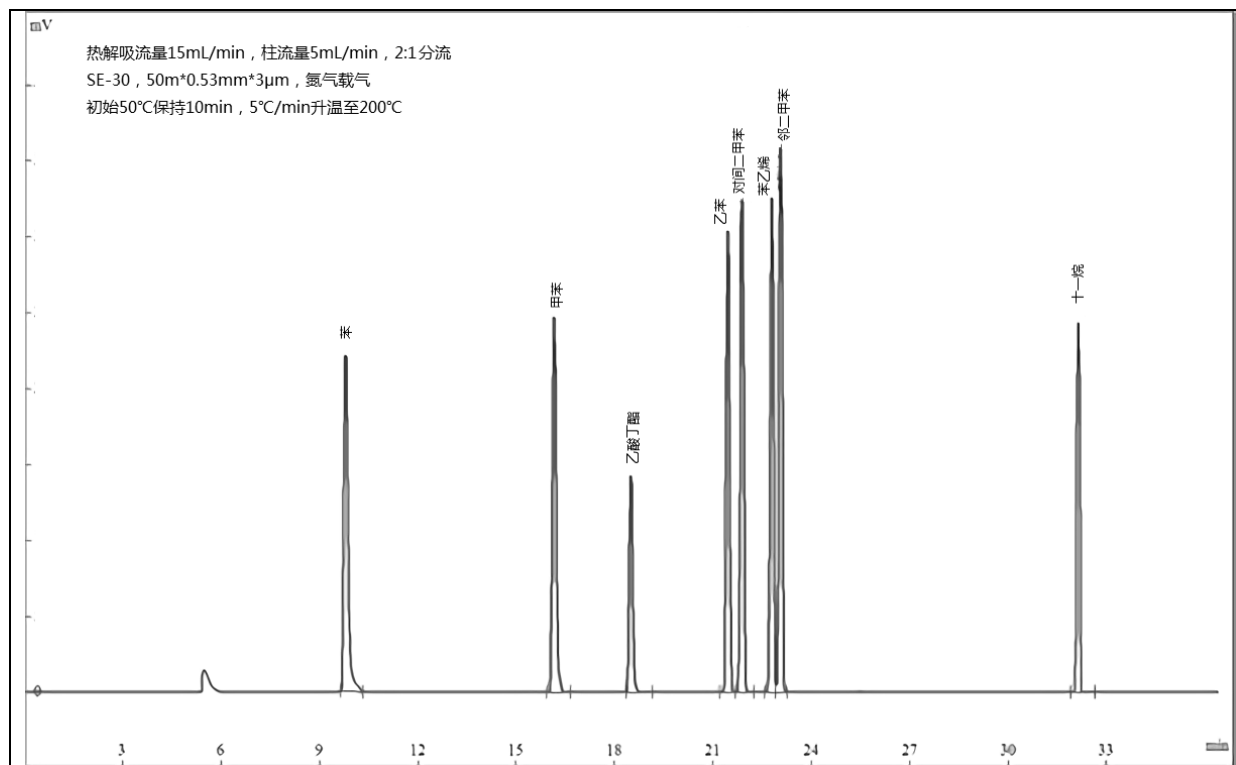


图 13a

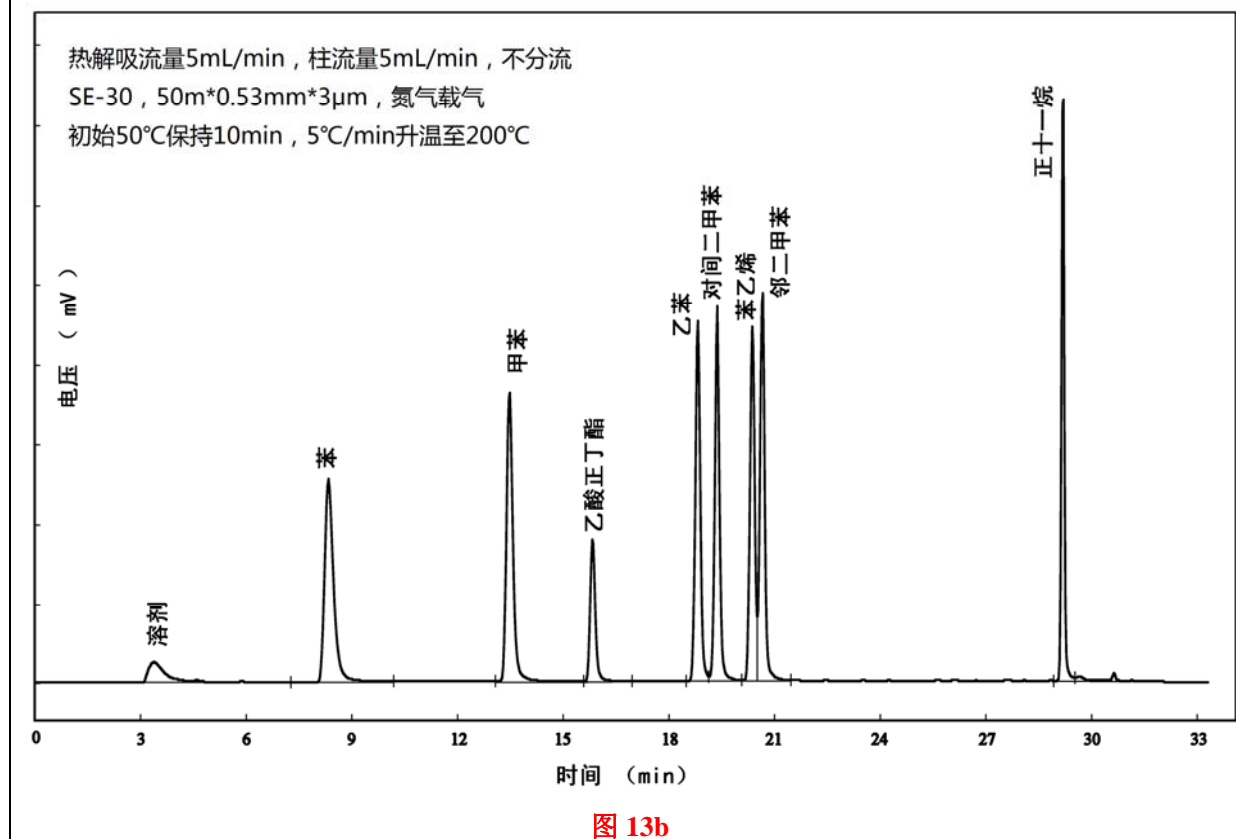


图 13b

4 苯系物检测的样品处理

样品处理方法和步骤在各个标准中有详细描述，前面的表中也已经做了归纳总结，这里再简要强调一下相关的注意事项。

4.1 环境空气样品

一般用固体吸附剂装填吸附管进行采样，常见吸附剂有 TENAX 和活性炭。TENAX 脱附较为容易但是穿透体积较小，特别是苯容易出现穿透。活性炭传统体积大，一般不用担心穿透的问题，但是必须较高温度下通气较长时间才能完全脱附。所以一般 TENAX 采样后采取热脱附直接进样，而活性炭采样后采取二硫化碳溶剂解吸然后进样。活性炭采样然后热解吸直接进样的方法一般只单独针对苯的测定（GB 50325-2010），而“GBZ/T 160.42-2007”中高温通气 100mL 的解吸方法则不易操作。

空气中粉尘较多时，采样管前应增加过滤装置。空气湿度大时对采样效果有不利影响，容易引起提前穿透，目前文献中报道有多种除湿方法，但有效性还无定论，各标准方法中均为采用，所以针对湿度大的气样，一般是减小采样流速和时间。

用二硫化碳溶剂解吸法要注意二硫化碳的纯度，每次买的试剂都必须进行空白值的检验，如果空白值不合格，就必须更换试剂或者提纯。

4.2 环境水样

一般采样顶空或液液萃取。目前全自动顶空仪的使用已经较为普遍，操作已经大为简化且自动化程度较高，缺点是平衡时间长，分析速度较慢。顶空法的使用中一般要注意空白值和仪器管路的残留。室内空气污染和实验用水质量不佳经常是空白值偏高的原因。试样添加的无机盐必须高温灼烧。

采用液液萃取萃取法操作较为繁琐，而且要注意萃取过程中的挥发损失问题，因此操作温度不能太高，而且最好能保证实验室恒温。萃取过程中振荡不易太剧烈，以免乳化。一般振荡 3min 基本上可以达到萃取平衡，时间太长反而使挥发损失问题更加严重。二硫化碳萃取水中苯系物的萃取率一般可以达到 90% 以上，但挥发损失却不易确定，特别是二硫化碳自身的挥发损失较大，所以一般仍然需要将标样按样品同样的条件进行萃取然后测定，从而建立校正曲线。

使用二硫化碳萃取法时，另外需要强调两点：一是二硫化碳的纯度问题，这与空气样品的要求是一样的；二是对于污水试样，萃取液必须经过混合酸净化，否则干扰问题难以解决。

近年来报道了采用分散液相微萃取技术改进的二硫化碳萃取法，有毒试剂的用量显著减少，速度也明显提高，在实际应用中可以参考。

4.3 土壤样品

土壤样品中苯系物的稳定性更差，采样时要更加注意，尽可能直接采集到测定时使用的容器中（顶空瓶或吹扫管）。顶空法的注意事项与水样基本相同。

4.4 其他工业产品

如建材、涂料等，种类繁多，难以一一详细讨论，但总的来说主要有两类方法：一是顶空处理，加适当溶剂、或者直接顶空平衡，然后测定，可参照顶空法；二是用适当溶剂溶解后直接进样测定，操作简单，但是要注意是否有基体干扰问题，而且溶剂选择要合适，不能干扰目标物，还要注意试样与标样的溶剂一致。

5 结语

苯系物的检测涉及的技术几乎覆盖色谱分析技术的大半领域，涵盖的知识面很广。本文就笔者所了解的方面进行了一些总结与讨论，难以面面俱到，疏漏不足在所难免，但求能够有少许参考价值。

分析测试是一门应用科学，具有很强的实用性，这是与理论研究的基础性有很大不同的。但是，把分

析测试简单的等同于基本技术，甚至等同于基本实验操作来看待是不可取的。所以在学习技术的过程中需要重视基础理论、重视归纳总结，既要学习借鉴、又要懂得质疑。如果只学技术而不讲原理、不懂得融会贯通，恐怕永远只能安于做最低端的实验员、检验工。如果能在掌握技术的基础上洞悉其源流，再加上合理的归纳总结，那么百尺竿头更进一步也并非难事。

以上，你我共勉。

2017. 7. 25
于武昌南湖