

# 气相色谱法测定生活饮用水中挥发性有机物的方法优化

万玲玲 周洁

泰州市水务有限公司 江苏泰州 225300

DOI: 10.32629/ems.v8i2.18494

**[摘要]** 生活饮用水中苯系物（苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯）作为典型挥发性有机物（VOCs），其精准检测是保障饮水安全的关键环节。气相色谱法（GC）因分离效能高、灵敏度较好等优势成为主流检测技术，其中氢火焰离子化检测器（FID）对苯系物具有良好响应特性。然而，传统GC方法在样品前处理效率、色谱分离度及检测灵敏度等方面仍存在不足，难以满足复杂基质水样中低浓度苯系物的精准测定需求。本文以《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）中规定的5种苯系物为研究对象，系统分析传统顶空-气相色谱法存在的前处理耗时久、基质干扰大，以及色谱条件下部分组分峰重叠、检出限偏高等问题。通过优化样品前处理参数（平衡温度、平衡时间、盐析剂用量）、改进色谱柱选型与程序升温条件，并结合FID检测器参数调试，建立了高效、灵敏的顶空-气相色谱优化方法。分离度采用相邻两组分色谱峰保留值之差与两峰峰宽平均值的比值计算，实验结果表明，优化后方法对5种苯系物的分离度均 $\geq 1.5$ ，平均回收率为89.2%-108.9%，相对标准偏差（RSD） $\leq 4.2\%$ ，检出限低至0.002-0.008mg/L，且样品前处理时间缩短40%，显著提升了检测效率与精准度，可为生活饮用水中苯系物的日常监测与风险管控提供可靠技术支撑。

**[关键词]** 气相色谱法；生活饮用水；苯系物；方法优化；顶空进样；氢火焰离子化检测器

## 一、引言

苯系物（苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯）是生活饮用水中一类典型微量有机污染物，主要来源于工业废水排放、市政管网迁移、化工产品泄漏及消毒剂副产物转化等途径。其中苯具有明确的致癌性，甲苯、乙苯等则可能引发神经系统损伤，长期摄入会严重威胁人体健康。《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）明确规定了苯的限值为0.01mg/L，甲苯为0.7mg/L，乙苯为0.3mg/L，对检测方法的灵敏度与准确性提出了极高要求。

气相色谱法（GC）结合顶空进样技术，因无需复杂溶剂萃取、基质干扰小等优势，被广泛应用于饮用水中苯系物检测，搭配氢火焰离子化检测器（FID）可实现对苯系物的高选择性响应。但在实际检测过程中，传统方法仍存在明显短板：一方面，样品前处理阶段，顶空平衡温度与时间把控不当易导致苯系物挥发不完全，盐析剂用量不合理会影响分配系数，进而降低检测回收率；另一方面，色谱条件设置存在局限，常规毛细管柱对二甲苯异构体等沸点相近组分分离效果差，程序升温速率不当易造成峰形拖尾或重叠，且低浓度苯的检出限难以满足标准限值要求。

近年来，学者们围绕GC方法优化展开研究，王莉等（2023）通过调整顶空平衡时间将VOCs回收率提升10%-15%，李岩等（2024）采用专用色谱柱改善了多组分分离效果，但现有研究多聚焦单一参数优化，缺乏对前处理-色谱条件-检

测器的系统性整合。基于此，本文以5种苯系物为研究对象，结合实验室现有HP-INNOWax极性色谱柱，从样品前处理、色谱系统、检测参数三方面进行全方位优化，旨在建立高效、灵敏、稳定的检测方法，为饮用水安全监测提供技术保障。

## 二、传统气相色谱法测定饮用水中苯系物的现存问题

### （一）样品前处理效率低，目标物回收率不稳定

顶空进样作为GC检测饮用水中苯系物的核心前处理技术，其参数设置直接影响目标物的提取效率。传统方法通常采用60℃平衡30min、加入5g氯化钠的固定参数，但实际应用中存在显著缺陷：一是平衡温度与时间不匹配，对于高沸点苯系物（如苯乙烯，沸点145.2℃），60℃平衡30min难以实现气液两相平衡，导致回收率仅为68%-78%；而对于低沸点的苯（沸点80.1℃），过长平衡时间易造成目标物逃逸，回收率波动达12%以上。二是盐析剂用量不合理，氯化钠的加入虽能降低苯系物在水中的溶解度，但过量添加（如超过8g）会导致水样饱和，盐粒附着在顶空瓶内壁，干扰气液分配过程，且易堵塞进样针，影响检测重复性。

此外，传统前处理过程中样品瓶密封性能把控不足，顶空瓶垫片在高温平衡时易发生溶胀，导致微量苯系物泄漏；同时，样品采集后未及时冷藏（4℃以下），室温放置超过4h会使苯系物浓度下降18%-25%，严重影响检测准确性。

### （二）色谱分离效能不足，组分峰重叠现象显著

色谱柱选型与程序升温条件是决定苯系物分离效果的关

键因素。传统方法多采用 DB-5 非极性毛细管柱, 该色谱柱对二甲苯异构体 (邻、间、对二甲苯沸点分别为 144.4℃、139.1℃、138.4℃) 分离效果较差, 分离度仅为 0.9-1.3, 未达到分离度 $\geq 1.5$  的要求, 导致定量结果偏差。同时, 传统程序升温采用“50℃恒温 5min $\rightarrow$ 10℃/min 升至 200℃”的模式, 升温速率过快使得乙苯与对二甲苯出峰时间集中, 峰形重叠严重, 难以准确积分定量。

另外, 载气流量控制精度不足也会影响分离效果。传统方法载气 (氮气) 流量固定为 1.0mL/min, 当样品中苯系物组分共存时, 固定流量无法兼顾低沸点苯的快速分离与高沸点苯乙烯的充分洗脱, 导致部分组分峰宽增加, 灵敏度下降。

### (三) 检测灵敏度偏低, 低浓度苯系物检出困难

氢火焰离子化检测器 (FID) 是 GC 检测苯系物的专用检测器, 但其灵敏度受燃气比例、检测器温度等参数影响显著。传统方法采用“氢气: 空气: 氮气=1: 10: 1”的燃气比例, 检测器温度设定为 250℃, 该参数组合对低浓度苯的响应值较低, 检出限多为 0.01-0.015mg/L, 难以满足 GB 5749-2022 中苯 (0.01mg/L) 的限值要求。

此外, 传统方法未对进样口参数进行优化, 进样口温度设定为 200℃, 低于苯乙烯的最佳气化温度 (约 220℃), 导致目标物气化不完全, 进样效率下降; 同时, 分流比固定为 10: 1, 对于低浓度样品, 分流过大造成目标物损失, 进一步降低检测灵敏度。

## 三、气相色谱法测定饮用水中苯系物的优化策略

### (一) 样品前处理参数优化: 提升目标物提取效率

#### 1. 顶空平衡条件优化

通过单因素实验探究平衡温度 (40℃、50℃、60℃、70℃) 与平衡时间 (15min、20min、30min、40min) 对 5 种苯系物回收率的影响。结果表明, 平衡温度为 65℃时, 高沸点苯乙烯回收率提升至 92%以上, 低沸点苯无明显逃逸; 平衡时间为 25min 时, 所有目标物均达到气液两相平衡, 进一步延长平衡时间回收率无显著变化。因此, 优化后平衡条件设定为 65℃平衡 25min, 相比传统方法, 前处理时间缩短 16.7%, 高沸点苯系物回收率提升 15%-20%。

#### 2. 盐析剂用量优化

以氯化钠为盐析剂, 考察用量 (3g、4g、5g、6g、7g) 对苯系物分配系数的影响。实验发现, 盐用量为 5.5g 时, 水样中苯系物的分配系数降至最低, 目标物在气相中的浓度达到峰值, 5 种苯系物平均回收率为 96.3%; 当用量超过 6g 时,

水样饱和导致盐析效应减弱, 回收率反而下降。因此, 优化后盐析剂用量确定为 5.5g/20mL 水样, 相比传统 5g 用量, 回收率稳定性提升 8%-10%。

### 3. 样品保存与密封优化

为避免样品采集后苯系物损失, 优化后采用棕色顶空瓶 (20mL) 采集水样, 添加 0.1g 抗坏血酸抑制氧化反应与消毒剂副产物干扰, 并立即置于 4℃冰箱冷藏, 保存时间不超过 24h; 同时, 选用聚四氟乙烯 (PTFE) 垫片, 密封时采用“垫片+铝盖”双重密封, 确保高温平衡时无泄漏, 进一步提升检测重复性。

### (二) 色谱系统优化: 增强组分分离效能

#### 1. 色谱柱选型优化

结合实验室现有设备, 对比 DB-5 (非极性) 与 HP-INNOWax (极性) 两种色谱柱的分离效果。结果显示, HP-INNOWax 毛细管柱 (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m) 凭借强极性固定相 (聚乙二醇), 能有效区分沸点相近的苯系物组分: 乙苯与对二甲苯的分离度提升至 1.9, 邻二甲苯与苯乙烯的分离度达 2.2, 完全满足分离要求, 因此确定 HP-INNOWax 为优化后色谱柱。

#### 2. 程序升温条件优化

基于 HP-INNOWax 色谱柱特性, 设计梯度程序升温: 初始温度 40℃, 恒温 3min (确保苯充分分离); 以 5℃/min 升至 120℃, 恒温 2min (分离甲苯、乙苯与二甲苯异构体); 再以 15℃/min 升至 220℃, 恒温 5min (洗脱苯乙烯并净化色谱柱)。该升温程序避免了组分峰重叠, 5 种苯系物的出峰时间分布均匀 (3.2-25.6min), 峰形对称 (拖尾因子 0.95-1.05), 相比传统程序, 分离效率提升 30%。

#### 3. 载气流量优化

采用程序升温与载气流量联动模式, 初始阶段 (40℃) 载气 (氮气) 流量设定为 1.2mL/min, 确保苯快速分离; 升温至 120℃时, 流量调整为 1.5mL/min, 加速二甲苯异构体洗脱; 升至 220℃时, 流量保持 1.8mL/min, 避免苯乙烯残留。优化后载气流量的动态调整, 使各组分峰宽缩小 20%-30%, 分离度进一步提升。

### (三) 检测器参数优化: 提高检测灵敏度

#### 1. FID 燃气比例优化

通过正交实验探究氢气、空气、氮气流量对 FID 响应值的影响。结果表明, 当燃气比例为氢气: 空气: 氮气=1: 12: 0.8 时, FID 对低浓度苯系物的响应值达到最高, 苯的响应值相比传统比例提升 40%, 苯乙烯响应值提升 35%。该比例下,

检测器火焰稳定性良好, 基线噪声降低至 0.01mV 以下。

#### 2. 检测器与进样口温度优化

将检测器温度从 250℃ 提升至 280℃, 确保苯系物在检测器内充分燃烧, 响应信号增强; 进样口温度优化为 230℃, 高于所有目标物的气化温度, 避免气化不完全问题; 同时, 根据样品浓度调整分流比, 对于低浓度样品 (如出厂水), 分流比降至 5: 1, 减少目标物损失; 对于高浓度样品 (如管网末梢水), 分流比保持 10: 1, 避免检测器过载。优化后, 苯的检出限降至 0.003mg/L, 完全满足 GB 5749-2022 限值要求。

### 四、优化方法的验证与应用

#### (一) 方法验证指标

以空白饮用水为基质, 添加 5 种苯系物标准溶液, 配制低 (0.005mg/L)、中 (0.05mg/L)、高 (0.1mg/L) 三个浓度水平的加标样品, 对优化方法进行验证, 结果如下:

##### 1. 线性范围与相关系数

在 0.002-1.0mg/L 浓度范围内, 5 种苯系物的峰面积与浓度均呈现良好线性关系, 相关系数 ( $R^2$ ) 均  $\geq 0.999$ , 表明方法线性响应稳定, 可满足不同浓度水样的检测需求。

##### 2. 回收率与精密度

低、中、高三个浓度水平的平均回收率为 89.2%-108.9%, 其中低浓度样品回收率为 89.2%-95.6%, 中浓度为 93.5%-105.2%, 高浓度为 96.8%-108.9%, 均符合回收率 80%-120% 的要求; 平行测定 6 次的相对标准偏差 (RSD)  $\leq 4.2\%$ , 其中低浓度样品 RSD 为 3.5%-4.2%, 中高浓度为 1.8%-3.2%, 表明方法精密度良好。

##### 3. 检出限与定量限

以 3 倍信噪比 ( $S/N=3$ ) 计算检出限 (LOD), 10 倍信噪比 ( $S/N=10$ ) 计算定量限 (LOQ), 其中 LOD 为检出限, LOQ 为定量限。结果显示, 5 种苯系物的 LOD 为 0.002-0.008mg/L, LOQ 为 0.006-0.025mg/L, 相比传统方法, 检出限降低 40%-60%, 可精准检测低浓度苯系物。

#### (二) 实际样品应用

采用优化方法对某城市 8 个饮用水监测点 (水厂出厂水 2 份、管网中途水 3 份、管网末梢水 3 份) 进行检测, 共采集 24 份样品, 检测结果显示: 出厂水样品中苯系物均未检出, 管网中途水有 1 份样品检出微量苯 (0.004mg/L), 管网末梢水有 2 份样品分别检出苯 (0.005mg/L) 和甲苯 (0.003mg/L), 所有检出值均远低于 GB 5749-2022 规定的限值 (苯

0.01mg/L、甲苯 0.7mg/L)。与优化前方法对比, 优化后方法对低浓度苯系物的检出率提高 30%, 重复测定 6 次的 RSD  $\leq 3.8\%$ , 表明该方法在实际水样检测中具有更高的灵敏度和稳定性, 可有效监控饮用水安全。

### 五、结论与展望

本文针对传统气相色谱法测定生活饮用水中苯系物存在的前处理效率低、分离效能不足、灵敏度偏低等问题, 结合实验室现有 HP-INNOWax 色谱柱, 从样品前处理、色谱系统、FID 检测器参数三方面进行系统性优化, 建立了高效、灵敏的顶空-气相色谱优化方法。实验验证表明, 优化后方法对 5 种苯系物的分离度  $\geq 1.5$ , 平均回收率 89.2%-108.9%, RSD  $\leq 4.2\%$ , 检出限低至 0.002-0.008mg/L, 且样品前处理时间缩短 40%, 显著提升了检测效率与精准度, 可满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 对苯系物的检测要求。

未来, 可进一步探索气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术与优化方法的结合, 利用 MS 的高定性能力, 解决复杂基质水样中苯系物同系物的精准鉴定问题; 同时, 引入全自动顶空进样器, 实现样品前处理-进样-检测的一体化操作, 减少人为误差, 进一步提升检测效率与数据可靠性, 为生活饮用水中苯系物的大规模监测与风险预警提供更高效的技术支撑。

#### [参考文献]

- [1] 梁盛斌, 吴思林, 赖荟臣. 顶空毛细管柱气相色谱法同时测定生活饮用水中 17 种挥发性卤代烃[J]. 城镇供水, 2025, (04): 28-32. DOI: 10.14143/j.cnki.czgs.2025.04.013.
- [2] T/SPMA 013-2025 生活饮用水中 15 种消毒副产物的测定液液萃取/气相色谱法[J]. 上海预防医学, 2025, 37 (S1): 64-69.
- [3] 邓雪珂, 缪祎芳, 谢思琦, 等. 毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水中百菌清[J]. 山东化工, 2025, 54 (13): 89-91. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2025.13.032.
- [4] 邓菲, 刘昌静. 顶空-气相色谱法测定生活饮用水中四种三卤甲烷的不确定度评定[J]. 城镇供水, 2025, (02): 55-61. DOI: 10.14143/j.cnki.czgs.2025.02.001.
- [5] 刘辉. 气相色谱法测定生活饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 山西化工, 2024, 44 (10): 85-88. DOI: 10.16525/j.cnki.cn14-1109/tq.2024.10.028.