|  |  |
| --- | --- |
| 学校代码： | 1 0 2 6 4 |
| 研究生学号： | M100102134 |

**上 海 海 洋 大 学硕 士 学 位 论 文**

|  |  |
| --- | --- |
| **题** **目：** | 苯系物鉴定及溯源方法研究 |
| **英文题目：** | **Resarch on the Identification and Traceability of Benzene Series** |
| **专** **业：** | 水生生物学 |
| **研究方向：** | 海洋化学 |
| **姓** **名：** | 白红妍 |
| **指导教师：** | 杨东方 韩彬 |

**二 O 一三年三月二十日**

**上海海洋大学学位论文原创性声明**

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

**上海海洋大学学位论文版权使用授权书**

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定， 同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权上海海洋大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

保密 □ ，在 年解密后适用本版权书。 不保密 □

学位论文作者签名： 指导教师签名：

日期： 年 月 日 日期： 年 月 日

**上海海洋大学硕士学位论文答辩委员会成员名单**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 姓名 | 工作单位 | 职称 | 备注 |
| 赵云龙 | 华东师范大学 | 教授 | 主席 |
| 康建成 | 上海师范大学 | 教授 | 委员 |
| 蔡如星 | 浙江大学 | 教授 | 委员 |
| 袁林 | 上海海洋大学 | 助教 | 秘书 |
| 答辩地点 | 水产与生命学院  B102 | 答辩日期 | 2013-5-26 |

苯系物鉴定及溯源方法研究

# 摘 要

苯系物（BTEX）在许多有机化工厂中被广泛使用，使其很容易通过各种途径进入环境中，对水体、土壤以及空气等造成严重污染。由于其对人体以及生物体的危害较大，已被列入我国环境优先污染物黑名单，对环境中苯系物的监测亦引起了人们的高度重视。近年来，海上事故不断发生，尤其是危险化学品泄漏和溢油，对海洋生物和自然资源造成了严重损害。海洋监测执法在事故应急处理及责任追究的过程中，需要准确判定有害化学品组分以及污染源，因此，开展沿海泄漏苯系物的快速测定及溯源技术的研究是非常必要的，在我国也有广泛的需求。其对于合理地解决法律纠纷、建立海洋环境管理法律法规以及完善海面危险化学品应急系统具有重要的实际意义。

本文开展了海水中苯系物污染的快速检测以及溯源技术的研究。对海水中苯系物的快速测定采用顶空（HS）和固相微萃取（SPME）两种富集装置，通过定性和定量，分别建立了静态顶空-气相色谱与质谱联用法（HS-GC/MS）和顶空固相微萃取-气相色谱与质谱联用法（HS-SPME-GC/MS）两种检测海水中常见13种痕量苯系物的方法。同时通过对典型苯系物-甲苯中微量特征组分的研究，初步探讨了不同来源甲苯的溯源技术。主要研究内容如下：

首先，通过大量的文献调研，概述了苯系物的用途、危害以及海洋中苯系物的来源等；阐述了苯系物预处理技术和分析检测技术，并且分别介绍了这些技术的原理以及应用领域；归纳总结了环境中苯系物的研究进展；简述了苯系物溯源技术的重要性。在此基础上，指出了本文的创新点，明确了本文的研究意义。

其次，通过运用静态顶空-气相色谱与质谱联用技术，建立了同时快速测定海水中常见的13种痕量的苯系物的方法。实验中对色谱柱类型、升温程序、顶空平衡温度、平衡时间以及气液体积比等影响分析效果的主要因素进行了优化。最终确定了实验的最佳条件为使用DB-WAX 极性毛细管柱，柱温箱升温程序为：

40℃4min10℃/ min120℃25℃/ min180℃，顶空平衡温度为80℃，平衡时间为10 min

以及气液体积比为1: 1等。在优化的条件下，该方法在0.16~320µg/L的线性范内，相关系数大于0.9990，检出限（按信噪比为3计算）为0.057~0.099µg/L；1.6、

16和160µg/L等3个加标水平水样的回收率为81.25~103.73%，相对标准偏差为

1.1~4.4% (RSD, *n*=6)。并对实际海水样品中苯系物进行分析测定，结果令人满意。

该方法分析时间为12 min，前处理步骤简单，灵敏度高，环境友好，定性定量准

确可靠。通过顶空-固相微萃取与气质联用技术，建立了测定海水中13种苯系物的方法。实验确定的最佳实验条件为：选用100μm PDMS萃取头涂层，取10 mL样品于（30±1）℃温度下萃取20 min，解析3min。在优化的实验条件下，该方法的线性范围为0.16~16μg/L，相关系数大于0.9990，检出限为0.006~0.043μg/L，3个海水水样加标水平（0.16μg/L、1.6μg/L和16μg/L）的回收率为80.00%~116.56%，相对标准偏差（RSD, *n*=6）2.00%~5.56%。该方法应用于杭州乍浦区水样中苯系物的测定，结果表明可用于海水中挥发性苯系物的测定。该方法不需要前处理，灵敏度高，便于现场分析，为海水中痕量的苯系物的检测提供了一种简单、快捷、环保的测定方法。

最后，初步建立了不同来源甲苯的溯源技术。不同来源有害化学品由于原料、生产工艺的差别，所含微量特征组分种类和含量不同的特点，实验以微量特征组分的信息作为沿海泄漏苯系物溯源的依据。借鉴海洋溢油鉴别方法，利用甲苯中含有微量特征组分的信息特点，获得微量特征组分的诊断比值，通过对诊断比值进行*t*检验评价分析，这些诊断比值可初步确定不同来源甲苯的溯源技术。本文详细介绍了基于甲苯中微量特征组分特征比值的甲苯溯源技术的*t*检验法，包括方法原理、特征比值的评价及鉴别原则，并以5个厂家6个甲苯样品的鉴别为例，表明了筛选的诊断比值在不同厂家甲苯的鉴别溯源应用的有效性。

通过以上的研究工作，本文建立了两种用于测定海水中常见的13种痕量苯系物的方法，同时筛选出了甲苯中微量特征组分的诊断比值用于不同来源甲苯的溯源鉴别。利用甲苯中含有微量特征组分的特征比值的溯源鉴别是一次全新的尝试，希望论文的研究成果进一步为海洋中苯系物溯源技术研究提供科学依据和理论支持。本研究力图为解决海洋中苯系物的污染物检测和来源鉴别贡献一份力量。

关键词：海水； 苯系物； 顶空萃取； 固相微萃取； GC-MS； 诊断比值； 溯源

**Resarch on the Identification and Traceability of Benzene Series**

Abstract

Benzene series (BTEX) are widely used in many organic and chemical plant. They can easily enter into environment by many ways, and pollute water, soil and air seriously. Due to the harm of human and organisms, BTEX has been in the lists of priority pollutants in China. Therefore all over the word pay much attention to this issue. In recent years, marine accidents occur frequently, especially hazardous chemicals leakage and oil spill, that make serious damage for halobios and natural resources. Harmful chemicals are needed to determine the accurate components as well as the pollution sources in the process of accident emergency treatment and responsibility for marine monitoring law enforcement. Therefore, it is very necessary to develop the rapid determination and traceability technology research for BTEX of coastal leak, and it also has a wide range of demand in our country. It has important practical significance for settling legal disputes logically, establishing supervisory laws regulations of marine environment and improving emergency system of the hazardous chemical.

In this paper, the rapid determination of BTEX in seawater and study on different source of toluenes were studied in detail. Two sample devices were applied to develop methods for the determination of BTEX in seawater and for the determination of BTEX by Headspace (HS) and solid phase microextraction (SPME) coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Through the study of the trace feature elements in toluene of the typical BTEX, we discussed the different sources of toluene traceability technology preliminarily. The main research contents are as follows:

Firstly, outlined the uses, harm and source of BTEX in the ocean; briefly described the literature concerning the traditional and up-to-date methods for sample pretreatment technology and analysis of BTEX in the environment, respectively introduced the principle and application of these technologies; summarized the research progress of BTEX in the environment; briefly introduced the importance of traceability for BTEX. On the base of these, the innovation and significance of this paper were explicit.

Secondly, a method for the simultaneous determination of 13 BTEX in seawater

Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Static Headspace extraction (HS-GC/MS) was developed in the paper. To carefully characterize the performance of this method, several factors affecting parameters were studied in detail, such as the type of column, heating procedure, equilibration temperature, equilibration time and the volume ratio of gas phase to liquid phase. The optimized conditions were as follows: the

Polar column of DB-WAX; heating procedure, 40℃kept for 4 min, then raised to

120℃at 10℃/min, to 180℃at 25℃/min; equilibration temperature, 80℃; equilibration time, 10 min; and the volume ratio of gas phase to liquid phase, 1:1. Under the optimized conditions, the linear equations were obtained in the concentration range 0.16~320µg/L. The coefficients of linear equation for BTEX were greater than 0.9990. The limits of detection (*S/N*=3) were 0.057~0.099µg/L. The recoveries at the three spiked levels of 1.6, 16, and 160µg/L range d from 81.25% to 103.73%. The relative standard deviations were from 1.1% to 4.4% (RSD, *n*=6). Through analysis of the practical seawater samples of Shanghai Huangpu District, the result was satisfactory. The determination of 13 BTEX can be finished in 12 min. The method is simple, accurate, efficient and environmental– friendly.

Gas Chromatography-Mass Spectrum method with Headspace Solid Phase Microextraction (HS-SPME-GC/MS) was established to analysis of 13 BTEX in seawater. BTEX was extracted by 100μm polydimethylsiloxane (PDMS) fiber and determinated by GC-MS with selective ion mass mode and external standard quantitative method. In this method, several factors affecting the parameters of

Extraction were optimized in detail. The optimized conditions were as follows: the column of DB-WAX; 100μm PDMS fiber; extraction temperature, 30℃; extraction time, 20 min; desorption time, 3 min; and sample volume, 10 mL Under optimized

Conditions, the linear equations were obtained in the concentration range of 0.16~16μg/L with correlation coefficient (r: 0.9990~1.000), the limits of detection (*S/N*=3) were 0.006~0.043μg/L. The recoveries at the three spiked levels of 0.16, 1.6 and 16μg/L ranged from 80% to 116.56% with the relative standard deviation (RSD, *n*=6) from 2.00% to 5.56%. The analytical results of the real samples from Zhapu District in Hangzhou were satisfactory. HS-SPME-GC/MS, a simple, sensitive, rapid and green proposed method, was suitable for determination of 13 BTEX in seawater.

At last, traceability technology for toluene from different sources was established premininarily. Harmful chemicals from different sources because of the difference of

Raw materials, production process cause different characteristics of the types of trace feature elements and content. Therefore, identification of BTEX was based on the trace feature elements. Referring to identification methods of spilled oil, the formation of trace feature elements in toluene was used, and the diagnostic ratios of the trace feature elements of toluene was gained. After *t*-test analysis, these diagnostic ratios (DR) can be used for source identification. *T*-test analysis was introduced in detail, including the principle, the evaluation for DR and identification principle. Taking identification of six samples of toluene from five manufacturers for an example, it illustrates the effectiveness for identifying of different toluene with the selected DR.

Through the above research, this paper was established two methods that the determination of BTEX in seawater. And an identification method was built for toluenes based on the DR of trace feature elements. Using the DR of trace feature elements of toluenes is a new attempt. I hope that can give some reference for further explanation for BTEX of traceability, and these dates will contribute to study for BTEX in seawater. KEY WORD seawater, benzene series, headspace, solid-phase microextraction; GC/MS, diagnostic ratio, traceability

目 录

[摘 要](#_Toc686592787) 3

[Abstract](#_Toc686592788) 4

[引 言](#_Toc686592789) 6

[1 苯系物简介](#_Toc686592790) 6

[1.1 苯系物的用途](#_Toc686592791) 10

[1.2 苯系物的危害](#_Toc686592792) 10

[1.3 海洋苯系物污染来源](#_Toc686592793) 10

[2 环境中苯系物的研究进展](#_Toc686592794) 11

[2.1 水体中苯系物的研究](#_Toc686592795) 11

[2.2 大气中苯系物的研究](#_Toc686592796) 11

[2.3 沉积物中苯系物的研究](#_Toc686592797) 12

[2.4 土壤中苯系物的研究](#_Toc686592798) 12

[3 环境中苯系物的分析方法](#_Toc686592799) 12

[3.1 苯系物的前处理技术](#_Toc686592800) 12

[3.2 苯系物的检测技术](#_Toc686592801) 12

[4 苯系物溯源技术的重要性及研究进展](#_Toc686592802) 13

[5 研究意义、内容、技术路线与创新点](#_Toc686592803) 13

[5.1 研究意义](#_Toc686592804) 13

[5.2 研究内容](#_Toc686592805) 13

[5.3 技术路线](#_Toc686592806) 13

[5.4 创新点](#_Toc686592807) 13

[第一章 静态顶空-气质联用法快速测定海水中13种苯系物](#_Toc686592808) 14

[1 引言](#_Toc686592809) 14

[2 顶空气相色谱的分类](#_Toc686592810) 14

[3 静态顶空色谱的原理](#_Toc686592811) 14

[4 实验部分](#_Toc686592812) 15

[4.1 仪器和试剂](#_Toc686592813) 15

[4.2 操作步骤](#_Toc686592814) 15

[5 结果与讨论](#_Toc686592815) 16

[5.1 色谱柱选择](#_Toc686592816) 16

[5.2 柱温箱升温程序的优化](#_Toc686592817) 16

[5.3 顶空条件的优化](#_Toc686592818) 16

[5.4 方法性能指标](#_Toc686592819) 19

[6 结论](#_Toc686592820) 28

[第二章 顶空固相微萃取-气质联用法快速测定海水中13种苯系物](#_Toc686592821) 28

[1 引言](#_Toc686592822) 28

[2 固相微萃取的原理](#_Toc686592823) 28

[3 实验条件](#_Toc686592824) 29

[3.1 仪器及试剂](#_Toc686592825) 29

[3.2 操作步骤](#_Toc686592826) 29

[4 结果与讨论](#_Toc686592827) 29

[4.1 标准溶液色谱图](#_Toc686592828) 29

[4.2 萃取条件的优化](#_Toc686592829) 30

[4.3 方法的性能指标](#_Toc686592830) 35

[5 结论](#_Toc686592831) 40

[第三章 基于甲苯中微量组分特征比值的甲苯溯源技术初探](#_Toc686592832) 40

[1 引言](#_Toc686592833) 40

[2 实验部分](#_Toc686592834) 40

[2.1 仪器和试剂](#_Toc686592835) 40

[2.2 操作方法](#_Toc686592836) 40

[3 诊断比值与](#_Toc686592837)*[t](#_Toc686592837)*[检验法](#_Toc686592837) 41

[3.1 诊断比值的概念及确定原则](#_Toc686592838) 41

[3.2](#_Toc686592839) *[t](#_Toc686592839)*[检验法的基本原理](#_Toc686592839) 41

[4 结果与讨论](#_Toc686592840) 45

[4.1 甲苯中微量组分](#_Toc686592841) 45

[4.2 甲苯中微量特征组分诊断比值筛选](#_Toc686592842) 45

[4.3 甲苯中微量特征组分诊断比值](#_Toc686592843)*[t](#_Toc686592843)*[检验评价](#_Toc686592843) 52

[5 甲苯的溯源流程](#_Toc686592844) 68

[6 结论](#_Toc686592845) 69

[特征组分的稳定特征组分比值信息，通过对诊断比值的评价和](#_Toc686592846)*[t](#_Toc686592846)* [检验，所筛选的](#_Toc686592846) 69

[总 结](#_Toc686592847) 69

[参考文献](#_Toc686592848) 69

[附录-缩略词注释](#_Toc686592849) 73

[发表论文](#_Toc686592850) 74

[发表论文 68](#_bookmark61)



引 言

## 1 苯系物简介

苯系化合物（BTEX）是苯及其衍生物的总称，是一类易挥发的单环芳香族碳氢化合物。苯系物在环境中常见的有苯、甲苯、乙苯、二甲苯（对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯）、异丙苯、苯乙烯和三甲苯等苯类化合物（表1）。常温下，苯系物是具有特殊芳香气味的无色液体，易燃，极易挥发，有毒性，蒸汽有爆炸性等。其能与醇、酮、醚、二硫化碳和四氯化碳等有机溶剂互溶，微溶或不溶于水。苯系物是一类广泛存在环境中的典型毒性强且挥发性也较强的化合物，对空气、水环境以及水源可造成污染，严重危害环境，因此，有必要建立简便快速的分析方法对环境中苯系物的含量进行监测。作为天然资源宝库的海洋而言，通过对其环境中的苯系物进行监测以及来源鉴别，可以及时地发现人类活动对海洋环境造成的危害，将污染尽可能地消除于源头，及时制定相应措施，将危害以及损失降至最低。

表1 苯系物的物理化学以及毒理学性质

Table 1. Physical and chemical characteristics of seylected monoaromatic hydrocarbons





| 名称 | 英文名称 | 英文缩写 | 分子式 | 分子量 | 结构式 | 致癌性 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 苯 | Benzene | BNZ | C6H6 | 78.11 |  | 3 |
|  |  |  |  |  | CH3 |  |
| 甲苯 | Toluene | TOL | C7H8 | 92.14 |  | 1 |
|  |  |  |  |  | CH2CH3 |  |
| 乙苯 | Ethylbenzene | EBZ | C8H10 | 106.17 |  | 2 |
| 对二甲苯 | p-Xylene | PXY | C8H10 | 106.17 | CH3CH3 | 1 |
|  |  |  |  |  | CH3 CH3 |  |
| 间二甲苯 | m-Xylene | MXY | C8H10 | 106.17 |  | 1 |
| 异丙苯 | Isopropylbenzene | ISO | C9H12 | 120.19 |  | 1 |
| 邻二甲苯 | o-Xylene | OXY | C8H10 | 160.17 | CH3 CH3 | 1 |
| 正丙苯 | n-Propylbenzene | NPR | C9H15 | 120.19 |  | 1 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1,3,5-三甲苯 | 1,3,5-Trimethylben zene | aTMB | C9H12 | 120.19 | CH3 CH3  CH3 | 1 |
| 苯乙烯 | Styrene | STR | C8H8 | 104.15 |  | 2 |
| 1,2,4-三甲苯 | 1,2,4-Trimethylben zene | bTMB | C9H12 | 120.19 | CH3 CH3  CH3 | 1 |
| 正丁苯 | *N*-Butyl benzene | NBU | C10H14 | 134.22 |  | 1 |
| 1,2,3-三甲苯 | 1,2,3-Trimethylben zene | cTMB | C9H12 | 120.19 | CH3  CH3 CH3 | 1 |

注：1. 尚无对人体或动物致癌的证据；2.疑为人体致癌剂；3.人体致癌剂（强致癌剂）

### 1.1 苯系物的用途

苯系物是苯及其衍生物的统称，是染料、塑料、合成橡胶、纤维、药物和农药的重要原料、中间体和有机溶剂，广泛应用于石油化工、医药、农药、塑料、制革等行业中[1]。苯系物是一类重要的化工原料，在我国工业污染源调查的17 个

重点行业中，在15个行业中苯系物都是作为产品或原料使用的。苯和甲苯由于有

减轻爆震的作用，因此常被用作汽油添加剂。早在1950年代四乙基铅开始使用之前，所有抗爆剂都是苯系物。现在随着无铅汽油的推广应用，苯系物又被重新启用，势必会引起环境中苯系物的含量有所增加。苯在工业上最重要的用途作为化工原料，其主要的用途是制取乙苯；甲苯还可硝化生产硝基甲苯，作为燃料原料；乙苯可用于生产苯乙烯。1, 2, 3-三甲苯（又称连三甲苯）作为重要的精细化工原料，其主要来源是催化重整的C9重芳烃，通常用来生产苯胺染料、聚酯树脂、醇酯树脂及苯三酸等精细化工品[2]。1,2,4-三甲苯（偏三甲苯）是蒽醌法生产双氧水的理想溶剂，是高档汽车漆、特种漆的优良溶剂；1,3,5-三甲苯（均三甲苯）是精细化工的基础原料，广泛用于制造均三甲苯胺，2,4,6-三甲基-3,5-二氨基苯硫酸（M酸），均苯三酸，均苯三酮，抗氧化剂330，高效低毒除草剂、萜醇以及染料、农药、医药的中间体等[3]。

### 1.2 苯系物的危害

苯系物都有一定的毒性，若不慎吸入、食入或经皮肤吸收，会引起神经系统的紊乱，对人体有巨大的毒害作用[4、5]。苯系物对人体健康危害较大，其对人的中

枢神经系统以及血液系统具有毒害作用，与白血病的高发有着较大的相关性[6、7]。有关研究表明，苯系物与癌症的发生有着密切联系[8、9]。苯是一种致癌物也是苯系物中对人体影响最大的物质，能诱发人的染色体畸变，长期接触苯可引起造血系统与遗传损害，使全血细胞减少，能发展为白血病，对听力也会造成伤害，还影响生殖系统如出现月经不调等。甲苯的毒性略低于苯，但对于中枢神经系统的毒性比苯更强，甲苯在反复暴露情况下如果用鼻子吸入会使大脑和肾受到永久损害，进入体内后部分经肝、脑、肺和肾最后排出体外。乙苯与甲苯同样具有致突变和致畸作用，对皮肤、粘膜有较强刺激性，对泌尿系统及肌肉骨骼发育有损害。二甲苯毒性中等，主要对中枢神经系统和植物神经系统产生麻痹作用，对皮肤粘膜有轻度刺激作用，同时也有致畸作用，影响肌肉及骨骼的发育。其毒性作用主要表现为血小板和白细胞减少，髓细胞性贫血及白血病；出现神经衰弱症候群，有四肢麻木和痛觉减退；对新陈代谢产生影响，并对皮肤有损害和致敏作用。由于三甲苯和苯乙烯在环境中的浓度较低，一开始人们对其毒性并不重视。而Sax等[10]研究认为1, 3,5-三甲苯是一种全身性的毒素。有关苯乙烯致癌作用的研究，虽然已进行了大量的动物实验和流行病学调查资料以及对人体多个系统产生损害的研究等，但其致癌作用尚不能确定。

因此，早在70年代中期，美国环保局就已经把苯、甲苯、乙苯等3种苯系物

列入129种优先控制污染物，而90年代初期―中国环境优先检测物‖提出的69种优先控制污染物中，其中苯系物污染物有：苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯等6种。

### 1.3 海洋苯系物污染来源

苯系物在自然环境中是不存在的，与其他烃如甲烷、萜类化合物、多环芳烃不同，苯系物如果在自然界中存在，就是由人类活动产生的。苯系物是原材料在使用和成品的运输过程均可导致其进入环境中[11]。就海洋环境而言，海水中苯系物污染的主要来源有石油污染、陆源污染和化学品泄漏等，如图1所示。

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |

图1 触目惊心的溢油和危险化学品污染

#### 1.3.1 石油污染

Fig1. Shocking oil spill and chemicals contanmination

苯系物主要存在于原油和石油产品中，是石油及各种染料油中水溶性较好的化合物，构成了水体中常见的有机污染物[12]。Carls和Rice的研究表明，原油中水溶性组分中单环芳烃占89%，仅苯系物就占到了87.6%[13]。石油作为一种主要能源，在开采、运输、储存过程以及泄漏等原因造成的大面积突发性海洋溢油事件时有发生。石油等污染物大量的排入海洋，对海洋生态环境、海岸生态系统、人类健康以及海洋经济造成了巨大的危害。石油污染主要来自于溢油和油轮漏油。溢油事故主要来源于船舶运输和海上石油开采，其中船舶溢油事故扮演了重要的角色，占到溢油事故的63.9%。1979至1997年船舶溢油超过340 t的溢油事故达到1583起，20年间共溢油382万吨，居各种溢油量的首位，造成了许多海域污染。

1978年3月，利比里亚油轮―阿莫柯・卡笛兹‖（Amoco Cadiz）号满载原油在法国

布列塔尼外海触礁搁浅，泄漏22.5万吨原油，形成近2000平方海里的黑油层，造成严重的海洋石油污染，环境遭受巨大的破坏。近期发生的最严重的油船泄漏事件是2002年11月14日巴哈马籍老龄单壳油轮“Prestige”装载7.7万吨燃料油在从拉脱维亚驶往直布罗陀的途中，在西班牙的加利西亚海岸搁浅并发生燃料油泄漏，最终船体断为两截并下沉。泄漏的燃料油给当地生态环境造成严重威胁，并引起世界的强烈震惊。2010年4月20日夜间，位于美国路易斯安那州近海的“深海地平线”钻井平台发生爆炸并沉没，造成大量原油泄漏进入墨西哥湾，使大面积海域受到严重污染，成为美国历史上最严重的原油泄漏事故。

#### 1.3.2 陆源污染

1999年我国近海水质低于一类海水水质标准的面积达到了最高值为20.2万平方公里，造成污染的主要物质是陆源污染水体的排放及养殖污水的排放等[14]。据统计，每年直接排放入海洋中的污水，包括生活污水和工业污水达到百亿吨[15]。苯系物的陆源污染，主要来源于石油、化工、炼焦产生的废水。同时苯系物作为主要的溶剂和生产原料，在油漆、农药、医药、有机化工等行业的排放废水中也会存在[16、17]，通过地面径流污水排放进入海洋环境中。

#### 1.3.3 化学品污染

沿海危险化学品泄漏事故通常发生在沿海的化工厂、岛上化学品仓储以及化学品船舶海运过程中。海上船舶数量和吨位的增加直接影响从船舶排入海洋的各种化学品的种类和数量，加上海洋环境的复杂性与不确定性，使其损害对象非常广泛。

1993年12月，英国丹佛附近海面的一艘装载有毒化学品船因大风造成压载舱破裂，导致船舶40度横倾，最后导致船翻沉，船上的2500 t甲苯流进大海，造成了严重的海洋污染[18]。1995年3月9日，香港昌通国际有限公司的―昌通一号‖轮在湛江港与载有3865.508 K/L液体苯乙烯的韩国―春木一号‖轮相撞，致使约209.108 t苯乙烯液体泄漏入海，对湛江水域造成了严重的海洋环境污染损害[19]。1997年10月8日，载有149.336 t纯苯的江西―赣扰油005‖轮船由南京开往重庆途中，在四川云阳库区搁浅，致使纯苯全部泄漏入江中，极大的污染了长江的饮用水源[20]。1998年3月17日，巴拿马籍―圣劳埃尔‖轮停靠在上海港金ft石化油运码头卸载二甲苯时，因管线受阻，导致5 t液货外泄，约1 t二甲苯流入大海[19]。2001年4月17日，韩国籍散化船―大勇‖号轮从日本装载2290.282 t苯乙烯拟运往中国宁波港。该轮在长江水域附近与中国香港巴拉哥船公司的散货船―大望‖号轮相撞，造成No.3、No.4船舱破损， 约700 t苯乙烯溢入海中，严重污染了海域环境[19]。

危险化学品一旦泄漏到环境中，将对人类、动植物、港口及海洋环境乃至社会经济建设等造成严重的影响。同时公路运输中的化学品意外事故也不容忽视，

2005年11月13日，中石油吉林石化公司双苯厂发生爆炸事故，造成大量苯、甲苯和硝基苯流入松花江水体，形成约150公里的污染带，引发重大水污染事件[21、22]。这些化学品最终也将汇入海洋环境成为污染物。此次松花江水污染事件把苯类有机物对水体的污染纳入了公众的视野。实际上我国水体中苯系物的污染出现已久，尤其是随着我国经济的快速发展，水体中有机物污染日益严重。1998年到2002年的环境公报中显示，有机类污染物已经成为我国七大水系的主要污染物。据统计，

2007年我国沿海船舶污染事故中，仅船舶化学品泄漏事故就发生3起，总泄漏量约

42 t，最大泄漏量达到36.89 t。因此，我国《地表水环境质量标准》[23]、《污水综合排放标准》[24]和《室内空气质量标准》[25]都将苯系物中多种化合物列为污染参数和环境监测项目。

## 2 环境中苯系物的研究进展

芳香烃中的苯系物是一类用途广泛、用量大的化合物。它们可通过各种途径进入环境中，造成对水体、土壤和大气的污染，其污染几乎遍及全球的各个角落。其极大地威胁着人类的健康并对生态环境造成严重的破坏。因此，对环境中苯系物的检测研究存在各个领域。

### 2.1 水体中苯系物的研究

随着全球工、农业的迅速发展，大量的资源遭到破坏而无法恢复，其中水资源的破坏尤为严重。人类活动产生的各种废水、污水以及垃圾的排放，使许多河流受到污染，造成可利用的淡水资源严重短缺。同时随着社会的发展，人类对物质的需求越来越多，化学品的发展尤为迅速，尤其是有毒化学品物质。这些化学物质在被生产和消耗的过程中，通过各种途径进入环境中，对环境形成危害，是水体污染的主要来源，也是水质监测的主要内容。鉴于苯系物的危害，对苯系物的检测显得尤为重要。谢秀秀等[26]对天然水中苯系物进行了分析测定，结果表明采用顶空气相色谱法检测是可行的。有研究对地下水[27]、生活饮用[28-30]、地表水[31、

32]、废水[33]以及油田废水[34]等水体中的苯系物进行了分析测定。可见，对水体中

苯系物的分析主要集中在淡水方面，而对海水中苯系物的监测相对较少[35-37]。

### 2.2 大气中苯系物的研究

挥发性有机化合物（VOCs）是大气中普遍存在的一类组成复杂、形式多样的 有机类污染物[38]，许多VOCs具有潜在的致癌毒性，特别是苯系物。大气中的苯系物来源广泛，城市中的交通运输和石油化工，农村的燃料燃烧以及汽车尾气的

排放等。因此，对大气环境中的苯系物的研究越来越受到人们的关注。李爽[39]按照国家标准《空气质量甲苯和二甲苯、苯乙烯的测定》[40]中苯系物监测方法，分析了杭州市微环境中苯系物的含量及其造成的健康风险等。陆晓燕等[41]对南京市不同地区大气中苯系物污染的现状、污染变化规律以及其来源进行了分析研究。

### 2.3 沉积物中苯系物的研究

苯系物是毒性很强的致癌物质，对沉积物中苯系物的检测对了解海洋污染具有重要作用。张厚勇等[42]采用顶空-气相色谱法对沉积物或底泥中的苯系物进行分析，在16.67~333.33μg/L的线性范围为，相关系数为：0.9991~0.9996，回收率在

96%~l15%之间。苯系物是存在于石油矿藏中的一类重要物质，在一定条件下，沉积物中该类化合物可以作为石油地球化学勘探的指示物质。王俊奇等[43]和王树虎等[44]建立了胶束电动毛细管色谱法对海洋沉积物中的苯系物进行了分析，可为海洋石油勘探提供重要的依据，该方法有望成为高效的石油化探的手段之一。

### 2.4 土壤中苯系物的研究

土壤是环境中污染物的主要归宿，因此，对土壤中常见的一类有机污染物—

—苯系物开展经济高效的监测方法，对了解土壤中苯系物的污染水平显得尤为重要[45]。国外对苯系物的高效准确的监测分析方法的研究起步较早，且已采用了较多的研究方法[46-50]，特别是对顶空方法尤为关注。但由于国内对土壤中苯系物的监测没有统一的规范方法，因此，开展不同方法对土壤中苯系物监测具有现实意义。国内也有环境科研人员对土壤中苯系物顶空前处理及分析方法做了研究[51-53]。张慧等[54]建立了吹扫捕集前处理测定土壤中苯系物的方法。

## 3 环境中苯系物的分析方法

### 3.1 苯系物的前处理技术

在环境中苯系物通常含量为μg/L（ppb）级水平，很难用仪器直接对痕量苯系物的检测，需进行富集。因此，样品的预处理技术是建立苯系物分析测定方法的一个难点。传统的或国家标准的水体中苯系物测定方法多采用非极性填充柱，二硫化碳萃取法和传统的顶空气相色谱法。目前，苯系物的样品预处理方法主要有顶空分析法（HS）、液-液萃取法（LLE）、吹扫-捕集法（P& T）、固相萃取法（SPE）、固相微萃取法（SPME）和液相微萃取法（LPME）等多种前处理技术。

#### 3.1.1 传统或标准方法

水体中苯系物的测定，传统或国家环境监测部门作为推荐的标准方法有非极性填充柱、二硫化碳萃取法或传统的静态顶空气相色谱法。由于受当时分析技术以及样品预处理方法水平的限制，这些方法都存在不足之处，在很大程度上已经

不能满足现代生活简便、快捷、安全、准确的要求。非极性填充柱法对间二甲苯和对二甲苯较难达到完全分离；二硫化碳萃取法[55]使用大量的二硫化碳溶剂，且二硫化碳中的杂质成分对苯的测定存在干扰，因此使用前必须进行重蒸处理，使得操作复杂费时，且成本贵，易造成二次污染，对操作人员健康有影响；而传统的静态顶空气相色谱法，采用血浆瓶水浴平衡，操作繁琐复杂，分析时间长，且对二甲苯和间二甲苯无法分离[56]。二硫化碳萃取法的检测限较高，适合工业废水中苯系物的检测。顶空法的检测限为0.005 mg/L，适用于地面水的监测要求。

#### 3.1.2 顶空分析法

顶空分析方法的原理是基于待测物在样品基质和液体上空之间的气液分布系数不同完成的。该方法是一种痕量挥发性有机化合物的预处理方法，具有操作简单、灵敏度高、选择性强、不使用有机溶剂等优点，是一种符合“绿色分析”要求的分析手段。因此，顶空分析广泛地应用于环境监测、生物医学、化工产品、食品和卫生防疫等研究领域[57-59]。王永华等[60]采用顶空-气相色谱法对土壤或底泥中的挥发性苯系物进行了分析测定，该方法线性相关系数均大于0.999, 5种苯系物的平均回收率达到73.6%，检出限为4.2~5.5 ng/g。郑妹凤[30]建立顶空-毛细管柱气相色谱法同时测定水中苯系物的方法，在1~100μg/L的浓度范围内，线性相关系数为0.99~0.999，平均回收率为91.1%~97.9%, RSD值为2.45%~3.49%，最低检出限为0.5~1.5μg/L，该方法可满足饮用水中挥发性苯系物的测定。

#### 3.1.3 液-液萃取技术

液-液萃取法的原理是根据相似相溶，把少量某种有机溶剂与大量的水充分接触，利用分析物在水相和有机相中分配系数的差异，经过反复的连续分配，使水中的有机物转移到有机溶剂中以达到分离和浓缩的目的。LLE法的缺点是使用大量的有毒有机溶剂，分析的时间较长，步骤繁琐，而且在萃取过程中，对挥发性强的物质容易造成损失。庄慧生等[61]使用二硫化碳作为有机萃取剂，建立了LLE-GC法测定水环境中苯系物含量的方法。将文勇[62]使用二硫化碳作为有机萃取剂，LLE-GC法建立水体中苯系物污染物的检测研究方法。

#### 3.1.4 吹扫-捕集技术

吹扫-捕集法于1974年提出后，由于具有较高的富集效率和无有机溶剂污染的优点，已经成为目前世界上分析水中挥发性有机物最为先进的方法[63]。吹扫-捕集法是将样品中挥发性有机物通过用惰性气体连续吹脱出来，通过气流带入并吸附于捕集阱中，将捕集阱中的苯系物的气体加热脱附出来，进行色谱分离分析[64]。该技术是一种有效的分析挥发性样品的前处理方法，适用于液体或固体样品中沸点低于200℃的挥发性有机物的测定，其广泛应用于食品与环境监测等部门。姚浔

平等[65]利用吹扫-捕集与气相色谱仪联用，建立了应用于水中8种苯系物的检测的方法，在线性范围内，相关系数均大于0.9990，最低检出限为0.0002 mg/L，平均回收率在90.2%~105.6%之间，RSD均小于5.0%。

#### 3.1.5 固相萃取技术

固相萃取（SPE）技术自20世纪70年代问世以来发展迅速，为环境分析工作者提供了一种较为理想的样品预处理技术。该法根据液相色谱分离、解析、浓缩原理，使液体样品通过填充吸附剂的一次性萃取柱后，通过分步使用合适的洗脱液洗脱下保留在柱子中的杂质组分和分析物，从而达到分离净化的目的。固相萃取是净化和富集相结合的方法，主要用于痕量分析，少到几毫升多至几十升都可适应，是LLE的有效替代方法，该方法已成为应用最广泛的水体中有机污染物前处理分析方法。秦向东[66]利用固相萃取法分析了北京西南地区水体中的苯系物，对SPE法作了较为详细的研究，并确定了SPE法在实际应用中的各种条件参数。

#### 3.1.6 固相微萃取技术

固相微萃取技术（SPME）由加拿大Waterloo大学的Pawliszyn教授的研究小组于九十年代提出[67]，由美国Supelco公司在1993年实现商品化。SPME是基于SPE迅速发展的一种集采样、富集、进样于一体，且无需溶剂的样品前处理的新生技术。其原理与液相色谱分离过程相似，是一种吸附剂萃取装置，通过纤维萃取头上的固定相涂层对样品中的目标物进行萃取和预富集，基于待分析物在样品基质和萃取介质之间的分配系数不同完成的。被萃取物在气化室内解析后，依靠流动相将其带入色谱柱，完成提取、分离、浓缩的全过程[68]。该方法具有较好的精密度和灵敏度，缺点是萃取纤维头价格较贵，寿命短，且会出现交叉污染的现象。目前固相微萃取主要与气质联用，用来分析环境、法医、医药、食品和动植物等样品中挥发和半挥发性有机污染物的含量，还适用于室内VOCs的分析研究[69-73]。有研究[74]利用SPME与GC联用对使用不同的化学清洁剂的汽油发动机的汽车尾气中的苯系物进行检测，该研究将会帮助汽车保养设施来选用发动机清洁产品有主要意义。

#### 3.1.7 液相微萃取技术

液相微萃取(LPME)是Y. He[75]于1977年首次提出的概念，在LLE的基础上发展起来的一种新型的样品前处理技术。该技术的基本原理是建立在样品在水相与有机相之间的分配平衡的基本原理，将微量有机萃取剂置于样品溶液中进行萃取，最终将目标物分离出样品溶液。该方法是一种简单、经济快速、绿色的样品预处理技术。将样品的萃取、富集、进样等过程集于一体，特别适合于环境样品中痕量、超痕量污染物的测定。然而与SPME相比，LPME有溶剂峰，有时容易掩盖

目标分析物的色谱峰等不足之处[76]。有研究[77]利用聚丙烯中空纤维液相微萃取与气相色谱仪联用建立了测定水体中苯系物的方法，经过对实际样品分析，该方法适合对水体（河水和废水）中痕量苯系物进行测定。

### 3.2 苯系物的检测技术

苯系物中难分离对的提取分离和分析方法精密度一直是苯系物分析技术的难点，因此建立高灵敏度、低检测限、各组分完全分离的分析方法用来监测环境中苯系物具有重要的现实意义。

#### 3.2.1 气体检测管法

气体检测管法是利用一种填充了指标粉的细玻璃管。当被测空气通过检测管时，有害物质与吸附有显色化学试剂的的指标粉迅速发生化学反应，待测物质浓度的高低，将引起指示粉产生相应的颜色变化，根据指其颜色变化情况从而可快速对有害物质进行定性和定量分析[78]。对于精密度要求不严格，需要快速进行判断某物质的存在时，气体检测管法是一种更经济、更实用、更快速的分析方法。该方法准确度误差一般是15%~25%有效量程，mg/L（ppm）数量级的测量有优势。时永前等[78]根据《车间空气监测检验方法》中苯、甲苯和二甲苯的测定方法进行了分析，采用气体检测管法与气相色谱法对比试验，结果表明两种方法比较接近。

#### 3.2.2 分光光度法

分光光度法是通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度或发光强度，对该物质进行定性和定量分析的方法。分光光度法由于仪器便宜，操作简便，分析速度快，体系相对成熟，在环境监测部门应用广泛。郑雪英[79]采用甲醛-硫酸分光光度法对室内空气中苯系物进行测定，结果表明该方法适用于室内空气监测。吴昊等[80]采用紫外倒数分光光度法测定车间空气中的苯、甲苯、二甲苯的浓度。

#### 3.2.3 气相色谱法

气相色谱分离是利用试样中各组分在色谱柱的流动相和固定相间的分配系数不同，当气化后的试样被载气带入色谱柱中运行时，组分就在其中的两相间进行反复多次的分配（吸附-脱附或溶解-放出），由于固定相对各组分的吸附或溶解能力不同（即保留作用不同），因此，各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，顺序离开色谱柱进入检测器，产生的离子流讯号经放大后，记录在记录纸或计算机上。

GC自问世以来，经过60多年的发展，现在已经成为一种重要的分离分析方法。GC能广泛应用于稳定性好的气体和易挥发物或可转化为易挥发物的液体和固体样品的定性与定量分析方法。GC 进行样品分析时的检测器以电子捕获检测器

（ECD）、火焰光度检测器（FPD）、氮磷检测器（NPD）和氢火焰离子化检测器（FID）等较为普遍。这些检测器选择性强，灵敏度高。其分析挥发性有机污染物时，一般与FID联用。张营等[81]建立了气液平衡-毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物的方法，该方法在线性范围内，相关系数为0.9610~0.9976、回收率为86.7%~112.0%，均能满足样品分析的需要。莫礼峰等[82]建立了GC程序升温测定工作场所中苯系物的检测方法，结果显示，适合于工作场所空气中苯系物的检测。

#### 3.2.4 气相色谱-质谱法

质谱仪（MS）基本上由离子源、质量分析器和检测器构成。质谱分析是一种测量离子荷质比的分析方法，其基本原理是使试样中各组分在离子源中发生电离，生成不同荷质比的带正电荷的离子，形成离子束，进入质量分析器中。在质量分析器中，在利用电场和磁场使发生相反的速度色散，将它们聚焦而得到质谱图，从而确定其质量。质谱所提供用于分析鉴别样品组分的定性、定量信息，正是其他气相色谱检测器缺少的。将GC和MS联用，相当于将MS作为GC的检测器且是功能最强的检测器，样品经GC分离后，单个的组分进入MS，可以对组分进行准确定性和选择性识别，从而得到更多的组分信息，得出更为可靠的鉴定结论。GC-MS是最常用的检测易挥发和半挥发性有机物的高灵敏度的分析方法，可满足环境中痕量有机物分析的要求。李中皓等[83]采用气质联用法结合顶空技术建立了测定印刷油墨中苯系物的方法，该方法的定性检出限为0.02~0.05μg/g，平均回收率为96%~103%，RSD＜6%，适合印刷油墨中苯及苯系物的批量快速分析。陈明等[84]利用GC-MS与P&T联用技术按照《生活饮用水卫生规范》中规定的涂料浸泡实验中，建立了测定涂料中的苯系物的方法，适合于与饮用水接触的涂料中8种微量苯系物的分析。王元有等[85]采用TenaxTA吸附-二次热解析-毛细管气相色谱/质谱法测定室内空气中苯系物的分析方法，实验表明，操作简便可行，具有较高的分析灵敏度和准确度。

## 4 苯系物溯源技术的重要性及研究进展

溢油或化学品泄漏事故对海洋生态环境、海洋经济以及人类健康造成巨大的危害。一旦发生事故，污染物会迅速进入海洋环境，由于污染物的种类的差异，不同来源的污染物所造成的危害和损失也不同，这就关系到由谁来承担事故责任及承担多大责任的问题。目前对海上溢油研究的较多，溢油鉴别是确定溢油源的综合技术，油指纹鉴别是溢油鉴别中重要的技术手段。基于油品指纹的差异性，通过对溢油和可疑溢油源的“油指纹”进行比对，从而实现溢油源的排查和确认，这种方法称为油指纹鉴别。然而我国关于危险化学品的鉴别没有成熟的技术标准，

在事故处理过程中没有有力的技术支撑，往往造成执法力度不严、责任不清的尴尬局面，所以有必要在这方面建立统一的方法和标准，在执法及判定责任时做到有据可依，避免在索赔方面给国家的经济和社会发展造成损失。

因此，海洋监测执法在事故应急处理及责任追究过程中，需要准确判定泄漏有害化学品组分及污染源。目前，关于海上泄漏有害化学品溯源技术的研究尚鲜有报道，但是基于化学组分分析的多元特征指纹图谱鉴别溯源技术在持久性污染物溯源、溢油鉴别等研究领域已经得到了广泛应用。不同来源有害化学品由于原料、生产工艺的差别，所含微量特征组分种类和含量也有不同的特点。本研究以微量特征组分的分布和含量作为沿海泄漏苯系化合物溯源的依据，同时参考欧洲以及我国溢油鉴别系统[86、87]，利用沿海泄漏苯系化合物中所含微量特征组分多元分析技术，结合化学计量学模式识别方法，发展了沿海泄漏有害化学品的来源判别技术。

## 5 研究意义、内容、技术路线与创新点

### 5.1 研究意义

综合国内外典型危险化学品的相关研究发现，现场分析其溶解性及各种理化性质等，可对不明危险化学品的种类进行初步判断，但难以对危险化学品的化学成分进行准确判别。通常根据不明危险化学品的种类初步判断结果，采用各种现代分析技术，特别是气相色谱-质谱联用分析技术，可实现不明危险化学品的快速准确判别。关于海上泄漏有害化学品溯源技术的研究尚未见报道，但是基于化学组分分析的多元特征指纹图谱鉴别溯源技术在持久性污染物溯源、溢油鉴别等研究领域已经得到广泛应用。因此，本论文利用沿海泄漏有害化学品所含微量特征组分多元分析技术，结合化学计量学模式识别方法，发展沿海泄漏有害化学品的来源判别技术是完全可行的。

海洋环境具有不确定性，事故发生难以驾驭。因此，在加强对有害化学品海上运输监管力度的同时，必须建立完善的污染事故应急反应体系，以迅速、及时、有效地应对突发事故，切实保护海洋环境，这在国际和国内都越来越受到重视。对于污染事故的监测、污染源判别、损害评估、清除等已成为该领域的研究热点。海洋监测执法在事故应急处理及责任追究过程中，需要准确判定泄漏有害化学品组分及污染源。因此，开展沿海泄漏典型有害化学品成分准确判别及污染源鉴别研究是非常必要的，且在我国有广泛的需求。

### 5.2 研究内容

沿海危险化学品-苯系物的测定与溯源技术的建立，将对迅速实时应急措施及

海水中苯系物快速鉴别技术

损害责任赔偿提供有效的依据。本实验将进行一下几个方面的研究：

##### （1）沿海泄漏典型有害危险化学品—苯系物测定技术

利用气相色谱-质谱联用技术，结合其它辅助方法，建立快速准确测定10-15

种常见苯系化合物的有效方法。

##### （2）发展基于苯系化合物中微量特征组分分析的溯源技术

采用气相色谱-质谱联用技术，测定分析典型有害化学品—苯系物中微量特征组分，获得微量特征组分的特征指纹图谱或稳定特征组分信息，结合化学计量学模式识别方法，建立不同来源苯系物有害化学品的来源判别方法。

### 5.3 技术路线

技术路线：

鉴别方法优化组合

沿海泄露典型危险化学品-苯系物

SPME-GC/MS

HS-GC/MSD

SPME-GC/FID

HS-GC/FID



否

典型苯系物中微量组分指纹特征

化学计量学模式识别

是否适用于苯系物溯源检验

是

不同来源苯系物溯源方法

### 5.4 创新点

以不同来源苯系化合物所含微量特征组分作为溯源依据，采用多元现代分析技术测定其微量特征组分，获得微量特征组分的指纹图谱或稳定特征组分的比值信息，并结合化学计量学模式识别方法，建立沿海泄漏苯系物的来源判别方法。

# 第一章 静态顶空-气质联用法快速测定海水中13种苯系物

## 1 引言

苯系物属于单环芳烃类物质，是一类有毒污染物。其在极低浓度的BTEX就会对环境和人类健康造成严重的危害[88、89]。因此，其是我国环境监测中优先控制的污染物。苯系物的检测方法最常用的是气相色谱法、气相色谱-质谱联用法等，而样品前处理是气相色谱分析成败的关键之一。传统的或国家标准的水体中苯系物测定方法存在着不足。近年来，顶空直接进样法[90、91]、吹扫捕集法[37、92、93]、和固相微萃取法(SPME)[94-96]得到广泛应用，但这些方法也都有各自的缺点。相比而言，顶空气相色谱法最大的优点就是是对顶空气体直接进样分析，无需对样品进行前处理，且样品中不挥发组分对GC分析几乎无影响。为了满足海水中苯系物检测的需求，本文考察了静态顶空萃取技术萃取水中苯系物的可行性，结合气相色谱-质谱法同时快速检测海水中常见的13种痕量苯系物。该方法操作简便，分离效果好，分析速度快，能提供有效、准确的结果，且易于进一步实现标准化。

## 2 顶空气相色谱的分类

顶空气相色谱法（HS-GC）是指对液体或固体中挥发性组分的蒸气相进行气相色谱分析的一种间接测定法，又称为液上气相色谱分析法。

顶空分析法根据取样和进样方式的不同，顶空分析有静态顶空和动态顶空两种。静态顶空是将被分析样品密闭在顶空瓶中，在一定温度下经过一段时间后，待气液（固）两相达到平衡时，取气相部分进入气相色谱进行监测，因此静态顶空气相色谱法又叫做平衡顶空气相色谱法，或称为一次气相萃取。与此不同的是，进行多次取样，直到将样品中挥发性组分完全萃取出来，这就是所谓的动态顶空

GC。常用惰性气体（如氦气）连续的通过液体样品（或固体样品表面），挥发性成分随着萃取气体从样品中逸出，然后通过一个吸附装置（捕集器）进行富集，再通过对吸附剂加热，最后将样品解吸进入气相色谱检测分析，该方法通常被称为吹扫-捕集（P&T）分析。

## 3 静态顶空色谱的原理

本研究采用的是静态顶空-气质联用法，对静态顶空色谱的理论依据进行简单

的分析。将待测定样品置于一密闭顶空瓶内，在一定温度和压力下，经过一定时间后，样品中易挥发的样品组分从样品中逸出到液面上的气相中，经一定时间后，样品在气液两相间达到动态平衡，然后取气相气体进行色谱仪测定，分析结果以保留时间定性，以峰高或峰面积定量计算[97、98]。具体分析如下：

体积为*V*0的液体样品于容积为*V*的顶空样品瓶中密封，其中气相体积为*Vg* ，

液相体积为*Vl*，则

*V**Vl* *Vg*

（1）

相比** *Vg Vl*

（2）

在一定温度下达到气液平衡时，可以认为液体的体积*Vl* 不变，即*Vl*  *V*0 。这时， 气相中的样品的质量浓度为*Cg* ，液相中的样品的质量浓度为*Cl* ，样品的原始质量浓度为*C*0 。则平衡常数 *K*  *Cl Cg* ，考虑到容器是封闭的，则认为样品不会逸出，

故

*C V*  *C V*

 *C V*  *C V*  *C V*

 *KC V*  *C* *KV*  *V* 

0 0 0 *l*

*l*

*G g* l  *l* g  *g*

*G l* g l g

*C*0 *Cg*

*KV*

*Vl**Vg*

*V* *C*

*K*** 

（3）

*Cg* *C*0

*l*

*g*

*K*  ** 

在一定条件下，对于一个给定的平衡系统，*K* 和*β* 均为常数，故可以得到

*Cg* *K**C*0，*K*1*K***也为常数。这就是说，处于平衡状态下时，气相的组成

与样品原来的组成成正比关系。当用气相色谱分析得到Cg后，就可以算出原来样品的组成，这就是静态顶空GC的理论依据[99]。

## 4 实验部分

### 4.1 仪器和试剂

气相色谱-质谱联用仪采用美国Agilent 6890N GC/5973N MSD, Agilent 7694A

顶空自动进样器。20 mL顶空瓶和聚四氟乙烯/硅胶隔垫。

苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、正丁苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯标准品（美国AccuStandard公司），溶剂为甲醇，质量浓度均为0.2 g/L。放入冰箱内4 ℃密封保存。甲醇（色谱纯，德国Merck公司），高纯（≥99.999%）氦气，实验用水为超纯水，实验用海水采自上海黄浦区邻近海域，空白样为海水。

### 4.2 操作步骤

##### （1）标准溶液的配制

以甲醇为溶剂，取13种苯系物标准，配制成质量浓度为3.2×105μg/L的13种苯系物的混合标准储备液。取一定的体积的混标，再以超纯水为溶剂，配制出质量浓度为3.2×103μg/L和32μg/L的13种苯系物的混合标准使用液。储备液和使用液于

4℃冰箱中保存。取系列体积的使用液，将混合标准使用液以海水为溶剂逐级稀释成质量浓度范围为0.16~16μg/L的6个混合标准工作曲线，该系列样品现用现配。

##### （2）静态顶空条件

加热炉平衡温度为80℃，进样针温度为110℃，样品传输线温度为160℃；顶空平衡时间为10 min，加压时间为0.5 min，进样时间为0.25 min，摇晃模式为轻摇，载气压力为12.9 kPa，辅助气压力为17.5 kPa。

##### （3）气相色谱-质谱条件

a.气相色谱条件：Agilent DB-WAX毛细管柱（30.0 m×250μm×0.25μm）；柱温箱升温程序：起始温度40℃，保持4 min，以10℃/min升至120℃，再以25 ℃/min速度升到180℃。进样口温度为160℃，载气为高纯氦气，流量为1.0 mL/min，恒流模式；进样量为1μL；进样方式：分流进样，分流比为5: 1。

b.质谱条件：接口温度为280℃，离子化方式为EI，电子能量70 eV，倍增器电压为1500 V，离子源温度为230℃，四级杆温度为150℃，溶剂延迟为3.5 min。定性采用全扫描模式（SCAN），质谱扫描范围为：40-550 m/z；定量时采用选择离子模式（SIM）分析13 种苯系物，选择的离子碎片为m/z：78, 91，104，105，106，

120，134.

##### （4）条件的优化

用同一浓度的加标样品进样，以某一条件参数为变量，其它条件参数不变，比较峰面积的大小，从而找到最佳的实验条件。

##### （5）定性与定量

用保留时间和选择离子定性，外标峰面积—浓度标准工作曲线法定量。按下式计算苯系物质量浓度：

*C*CA A 

标

样

样

标

（4）

式中：C样-待测样品中苯系物的质量浓度（µg/L）；C标-苯系物标准样的质量

浓度（µg/L）；

A样-待测样品中苯系物的峰面积；A标-苯系物标准样的峰面积。

## 5 结果与讨论

影响顶空气相色谱-质谱法测定苯系物的因素较多。本研究主要从气相色谱-质谱参数和顶空进样器参数两部分进行讨论分析，分别详细讨论了色谱柱的选择、柱温箱升温程序、顶空平衡时间、平衡温度和气液体积比等条件的优化。

### 5.1 色谱柱选择

色谱柱对多组分样品的分离主要取决于色谱柱中固定相的选择性和极性[100]。苯系物中难分离对的分离和挥发性苯系物分析的精密度一直是苯系物分析技术的关键[101、102]，如苯系物中间、对二甲苯和邻二甲苯、苯乙烯的分析一直是分析测试技术中的难点[100]，一般采用的色谱柱，如DB-624、DB-5等不能将他们完全分离

[1、103]。实验中选用Agilent非极性的HP-5MS(30.0 m×250μm×0.25μm，固定相为

为聚乙二醇聚合物）毛细管柱、中等极性DB-1701（30.0 m×250μm×0.25μm，固定相为5%苯基-甲基硅氧烷）毛细管柱和极性DB-WAX（30.0 m×250μm×0.25μm，固定相为14%氰丙基-苯基-甲基聚硅氧烷）毛细管柱进行优化最佳分离实验条件的分析。结果表明，采用非极性的HP-5MS毛细管柱分离时，对二甲苯和间二甲苯两峰叠加不能分开；采用中等极性的DB-1701毛细管柱分离时，对二甲苯和间二甲苯两峰呈现双头峰而不能分开；采用极性的DB-WAX毛细管柱分离时，难以分离的对二甲苯和间二甲苯两峰以及苯乙烯和邻二甲苯两峰都具有较好的分离度（Rs

＞1.5），在12 min内13种苯系物完全分离（见图1-1），且灵敏度较高。

11

2

4

3 5

8

6

7

9

12

10

13

1

3000

2500

2000

Abundance

1500

1000

500

4 6 8 10 12

t/min

图1-1 DB-WAX毛细管柱分离13种苯系物混合标准溶液（1.6µg/L）的GC-MS谱图

Fig. 1-1 GC-MS Chromatogram of a mixed solution of 13 BTEX standard solution(1.6µg/L) on a DB-WAX column

Peaks: 1.苯（benzene）；2.甲苯（toluene）；3.乙苯（ethylbenzene）；4.对二甲苯（*p*-xylene）；

5.间二甲苯（*m*-xylene）；6.异丙苯（isopropylbenzene）；7.邻二甲苯（*o*-xylene）；8.正丙苯

（*n*-propylbenzene）；9.1,3,5-三甲苯（1,3,5-trimethylbenzene）；10.苯乙烯（styrene）；11.1,2,4-

三甲苯（1,2,4-trimethylbenzene）；12.正丁苯（*n*-butylbenzene）；13.1,2,3-三甲苯

(1,2,3-trimethylbenzene)

### 5.2 柱温箱升温程序的优化

在气相色谱分析中，色谱柱的温度控制方式有恒温和程序升温两种。对于宽沸程混合物，一般采用程序升温法进行分析。实验表明，采用程序升温主要是对初始温度、程序步骤和升温速度等三个因素的设置。对苯系物的分析中会因为柱温条件的选择不好，出现分离效果不够理想甚至不能分离的现象。13种苯系物的分离时选择较低的初始温度，需采用较慢的升温程序则程序步骤较多将13种苯系物完全分离，但达到全部出峰所需时间较长（约20 min），峰宽偏大，存在成分流失；若采用较高的初始柱温、较快的升温速度则步骤较少，13种苯系物可在10 min内全部出峰，但分离效果不够理想，苯和甲苯两种化合物出峰时间过于提前，与质谱分析的溶剂延迟时间相重合，且其余11种化合物的出峰时间也有不同程度的重叠，呈现双头峰现象。而柱温箱采用较低的初始温度，保持一段时间后采取较高的升温速度，既可以避免苯出峰时间与溶剂延迟时间相重叠，又可保证在12 min之内所有化合物达到理想的分离效果，且成分流失少。同时为了避免分析实际水样时高沸点的化合物残留在色谱柱中，实验最终选择柱温以25 ℃/min的较快的升

温速度升高。最终确定了4.2节中升温步骤为：40℃4min10℃/ min120℃25℃/ min180℃。

### 5.3 顶空条件的优化

#### 5.3.1 顶空平衡温度优化

一般来说，提高平衡温度可缩短平衡时间，但温度过高，在吸取气体时，水蒸气也会随之进入仪器，造成水蒸气干扰，降低目标分析物的质量浓度，同时影响色谱柱的使用寿命。实验中为了考察平衡温度对顶空分析灵敏度的影响，将质量浓度为1.6μg/L的苯系物混合标准溶液置于顶空瓶中，在平衡时间10 min条件下平衡温度分别设定为50℃、60℃、70℃、80℃和90℃，以本章4.2节的顶空条件和气相色谱-质谱条件进样分析。实验结果（见图1-2）显示，顶空平衡温度从50℃升至90℃，除乙苯以外的12种苯系物的响应值均呈现先升高而后降低的趋势，出现这种现象的原因可能是平衡温度为50℃时，苯系物在顶空中尚未达到气液平衡，因此气相中苯系物的浓度较低，此时进入气质联用仪中的苯系物浓度相对较低。随着平衡温度升至60℃，气相中的苯系物的质量浓度相对增加，因此气相色谱-质谱仪的响应值也随之增加。当温度升高至70℃时，气相中的苯系物质量浓度本应随之增加，但此时气相中的水蒸气质量浓度随着温度的升高也迅速增加，结果导

致气相中的苯系物浓度有所降低。当平衡温度升至80℃，气相中的苯系物和水蒸气的含量同时增加，此时目标组分在气液两相中已经基本达到相对平衡，因此平衡体系中苯系物的相对浓度达到最高。随着温度进一步升高升至90℃时，气相中的水蒸气含量大幅度增加，导致苯系物的相对浓度随之降低。因此，实验选择80℃作为最佳的平衡温度进行分析，此时13种苯系化合物峰面积最大，灵敏度最高。

2100

2000

1900

1800

1700

1600

1500

Area

1400

1300

1200

1100

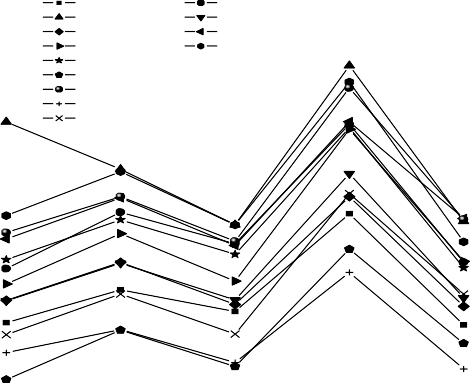
1000

900

800

700

Benzene Toluene Ethyl benzene p-Xylene



m-Xylene Isopropylbenzene

O-Xylene n-Propylbenzene 1,3,5-Trimethylbenzene

Styrene

1,2,4-Trimethylbenzene n-Butylbenzene

1,2,3-Trimethylbenzene

50 60 70 80 90

Temperature/℃

图1-2 顶空平衡温度对苯系物峰面积的影响

Fig. 1-2 Effect of headspace equilibrium temperature on peak area of BTEX

#### 5.3.2 顶空平衡时间的优化

由于顶空萃取过程是被测物在溶液与顶空气体之间分配的过程，当被测物在液相和气相之间达到平衡时萃取量将达到最大。样品的平衡时间主要与样品的挥发性、进样量和平衡温度有关[104]。为了考察平衡时间对顶空分析的影响，将质量浓度为1.6μg/L的苯系物混合标准溶液置于顶空瓶中，在80℃条件下设定平衡时间分别为5 min、10 min、20 min、30 min和40 min，以4.2节的顶空条件和色谱-质谱条件进样分析。结果（见图1-3）显示，平衡时间由5 min延长至10 min时，两相中

13种苯系物迅速达到气液平衡，响应值也达到最大。但随着平衡时间的继续延长，苯系物的响应值随之降低。这可能是由于平衡时间过长会导致气相中的水蒸气增加，而引起气相中苯系物的相对浓度略显降低，因此，13种苯系物的峰面积呈现先增大而后略微下降的趋势。鉴于节约分析时间，且考虑到10 min时气液两相已达到平衡，所有苯系物的相对浓度最大，气相色谱-质谱仪响应值最高，故本实验选择10 min为最佳平衡时间。

2800

2600

2400

Benzene Toluene Ethylbenzene p-Xylene



M-Xylene Isopropyl benzene

O-Xylene n-Propylbenzene 1,3,5-Trimethylbenzene

Styrene

1,2,4-Trimethylbenzene n-Butylbenzene

1,2,3-Trimethylbenzene

2200

2000

1800

Area

1600

1400

1200

1000

800

0 5 10 15 20 25 30 35 40 45

Time/min

图1-3 顶空平衡时间对苯系物峰面积的影响

Fig. 1-3 Effect of headspace equilibration time on peak area of BTEX

#### 5.3.3 顶空气液体积比优化

实验为研究气液体积比对顶空灵敏度分析的影响，通过改变样品的加入量进行分析，将质量浓度为1.6μg/L苯系物混合标准溶液分别以3 mL、5 mL、7 mL、10

mL和15 mL的样品量置于20 mL的顶空瓶中，以4.2节的顶空条件和气质条件进样。结果（图1-4）表明，随着气液体积比的减少（气液比依次为17: 3、3:1、13:7、1:1、

1: 3）样品量增加，方法的灵敏度呈现先逐渐升高后又降低的趋势。顶空瓶中气液体积比为17: 3、3:1、13:7时，气相空间过大导致平衡时间10 min内气相中的苯系物以及水蒸气仍未能达到气液平衡；顶空瓶中气液体积比为1: 3时，可能由于气相空间较小而导致苯系物及水蒸气的分压略微增加致使气相中苯系物的相对浓度略低而引起苯系物的灵敏度降低；而气液体积比为1: 1时，气液相对平衡，平衡体系中苯系物的浓度达到最高。因此，实验选择气液体积比为1: 1，即样品量为10 mL，此时顶空分析苯系物效果最佳。



Benzene Toluene

Ethylbenzene p-Xylene

m-Xylene Isopropyl benzene

o-Xylene n-Propylbenzene 1,3,5-Trimethylbenzne

Styrene

1,2,4-Trimethylbenzene n-Butyl benzene

1,2,3-Trimethylbenzene

2600

2400

2200

2000

1800

1600

1400

Area

1200

1000

800

600

400

2 4 6 8 10 12 14 16

Volume/mL

图1-4 顶空气液体积比对苯系物峰面积的影响

Fig. 1-4 Effect of volume ratio of the gas phase to liquid phase in headspace on peak areas of

BTEX

### 5.4 方法性能指标

#### 5.4.1 线性关系和检出限

采用上述最优试验条件对0.16~320μg/L质量浓度范围的13种苯系物的混标工作溶液进行测定，每个样品测定6次，以色谱峰面积为纵坐标，以苯系物的质量浓度为横坐标绘制工作曲线，各组分的线性方程和线性关系系数见表1-1。由此可知，

13种苯系物在所测试质量浓度一定范围内具有较好的线性，其相关系数为

0.9992~0.9996。以仪器3倍信噪比（*S/N*=3）和10倍信噪比（*S/N*=10）计算方法的检出限（LOD）和定量限（LOQ），则分析的13 种苯系物的LOD为0.057~0.099μg/L，

LOQ为0.18~0.33μg/L。

表1-1 苯系物的线性方程、相关系数、检出限及定量限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物  Compound | 线性范围  Linear equation | 相关系数  Correlation coefficient | LOD/(μg/L) | LOQ/(μg/L) |
| 苯 Benzene | y=1489x+405.2 | 0.9994 | 0.099 | 0.33 |
| 甲苯 Toluene | y=1978x+631.8 | 0.9994 | 0.069 | 0.24 |
| 乙苯  Ethylbenzene | y=2503x+139.5 | 0.9995 | 0.087 | 0.30 |
| 对二甲苯  *p*-Xylene | y=1860x+152.6 | 0.9994 | 0.060 | 0.21 |

Table 1-1 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection (LOD, *S/N*=3) and limits of quantification (LOQ, *S/N*=10) of benzene series

| 间二甲苯  m-Xylene | y=1827x+184.2 | 0.9995 | 0.066 | 0.21 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 异丙苯  Isopropyl benzene | y=2729x-51.5 | 0.9994 | 0.069 | 0.24 |
| 邻二甲苯  o-Xylene | y=1668x+57.3 | 0.9995 | 0.066 | 0.21 |
| 正丙苯  n-Propylbenzene | y=3140x-38.1 | 0.9994 | 0.063 | 0.21 |
| 1,3,5-三甲苯  1,3,5-Trimethylbenzene | y=2166x-19.5 | 0.9996 | 0.069 | 0.24 |
| 苯乙烯 Styrene | y=1096x+100.2 | 0.9995 | 0.090 | 0.30 |
| 1,2,4-三甲苯  1,2,4-Trimethylbenzene | y=2078x-31.51 | 0.9996 | 0.057 | 0.18 |
| 正丁苯  N-Butyl benzene | y=2424x-50.3 | 0.9992 | 0.075 | 0.24 |
| 1,2,3-三甲苯  1,2,3-Trimethylbenzene | y=1234x+31.04 | 0.9996 | 0.090 | 0.30 |

Y: peak area; x: mass concentration, μg/L

#### 5.4.2 方法的精密度与回收率

为了考察方法的适用性，按上述最佳实验条件，利用采自上海黄浦区的海水样品配制成质量浓度分别为1.6μg/L、16μg/L和160μg/L等3个水平的苯系物混合标准溶液进行回收率和重复性的测定分析，每一浓度水平样品平行测定6次，然后按样品操作方法进行测定，考察各组分结果见表1-2。从表中可以看出，以公式（5）计算13种苯系物加标回收率为81.25~103.73%，在三个水平下相对标准偏差(RSD)为

1.1~4.4%，可见本方法准确度和精密度良好。加标回收率的计算公式如下：

加标回收率 加标后样品中某一目标物的检测含量100%

加入标准样中该目标物的理论值

（5）

表1-2 海水样品中3个加标水平下苯系物的回收率和精密度(*n*=6)

Table1- 2 Recoveries and precisions of BTEX spiked at three levels in seawater samples (*n*=6)

|  | 1.6 μg/L | | 16 μg/L |  | 160 μg/L | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物  Compound | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% |
| 苯 Benzene | 88.75 | 2.9 | 98.94 | 1.6 | 99.71 | 1.3 |
| 甲苯 Toluene | 89.16 | 2.5 | 98.63 | 1.7 | 99.47 | 1.4 |
| 乙苯 Ethylbenzene | 88.75 | 2.8 | 97.75 | 1.9 | 99.23 | 1.8 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 对二甲苯 *p*-Xylene | 88.33 | 2.8 | 97.13 | 2.4 | 98.79 | 2.1 |
| 间二甲苯 *m*-Xylene | 90.00 | 3.4 | 98.56 | 2.7 | 99.95 | 2.3 |
| 异丙苯  Isopropylbenzene | 88.75 | 3.5 | 97.13 | 1.3 | 101.51 | 1.2 |
| 邻二甲苯 *o*-Xylene | 88.54 | 3.6 | 98.69 | 2.6 | 99.27 | 2.9 |
| 正丙苯  *n*-Propylbenzene | 85.83 | 3.1 | 97.13 | 2.1 | 99.03 | 1.1 |
| 1,3,5-三甲苯1,3,5-Trimethylbenzene | 86.67 | 2.5 | 98.00 | 1.8 | 103.73 | 1.3 |
| 苯乙烯 Styrene | 82.71 | 4.4 | 99.69 | 3.8 | 99.35 | 3.5 |
| 1,2,4-三甲苯1,2,4-Trimethylbenzene | 86.25 | 3.6 | 97.31 | 1.2 | 99.31 | 1.9 |
| 正丁苯 *n*-Butyl benzene | 81.25 | 3.7 | 96.75 | 1.3 | 99.19 | 1.6 |
| 1,2,3-三甲苯1,2,3-Trimethylbenzene | 84.17 | 4.1 | 98.00 | 3.7 | 102.34 | 3.3 |

#### 5.4.3 实际海水样品的测定

采用该方法对采自上海黄浦区的15个海水样品（H01~H15）进行分析测定。于20 mL顶空瓶中准确移取10 mL水样，按照上述优化的实验条件进行分析。结果显示（表1-3），在H04、H07、H08、H13和H14等5个样品中未检出苯系物，而其余水样中均有苯系物的存在。苯系物的检出率按照其检测出的站位数与总站位数的比值计算，13种苯系物的检出率范围为6.67~40%。所取海水样品中苯系物的浓度范围为：N. D. ~ 0.877μg /L。

表1-3 实际样品的测定（μg/L）

Table1-3 Analysis of real samples (μg/L)

| 样品编号  Sample number | H01 | H02 | H03 | H05 | H06 | H09 | H10 | H11 | H12 | H15 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 苯 Benzene | N.D. | 0.04 | 0.059 | N.D. | N.D. | 0.044 | N.D. | 0.877 | N.D. | 0.084 |
| 甲苯 Toluene | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.520 | N.D. | N.D. |
| 乙苯 Ethylbenzene | N.D. | N.D. | 0.058 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.503 | N.D. | N.D. |
| 对二甲苯 p-Xylene | N.D. | N.D. | 0.061 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.358 | N.D. | 0.054 |
| 间二甲苯 m-Xylene | N.D. | N.D. | 0.081 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.288 | N.D. | N.D. |
| 异丙苯  Isopropyl benzene | N.D. | N.D. | N.D. | 0.087 | N.D. | N.D. | N.D. | 0.191 | N.D. | 0.088 |
| 邻二甲苯 o-Xylene | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.301 | N.D. | N.D. |
| 正丙苯  n-Propylbenzene | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.221 | N.D. | N.D. |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1,3,5-三甲苯  1,3,5-Trimethylbenzene | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.124 | N.D. | N.D. | 0.178 | N.D. | N.D. |
| 苯乙烯 Strrene | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.085 | N.D. | N.D. | 0.255 | N.D. | N.D. |
| 1,2,4-三甲苯  1,2,4-Trimethylbenzene | N.D. | N.D. | 0.104 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.107 | N.D. | N.D. |
| 正丁苯 *n*-Butyl  benzene | 0.227 | N.D. | 0.225 | 0.233 | 0.233 | N.D. | 0.225 | N.D. | 0.266 | N.D. |
| 1,2,3-三甲苯  1,2,3-Trimethylbenzene | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.068 | N.D. | N.D. |

Note: ―N. D.‖not detected

## 6 结论

建立了静态顶空、气相色谱-质谱联用同时快速测定海水中常见的痕量13种苯系物方法。本方法无需复杂的前处理，可有效避免苯系物的挥发损失，并应用于实际海水样品苯系物的测定分析，准确度和重现性可以满足要求。方法普适性较强，易进一步实现方法的标准化。

# 第二章 顶空固相微萃取-气质联用法快速测定海水中13种苯系物

## 1 引言

苯系物对空气、水环境及水源均可造成严重危害。因此，迫切需要建立简便快速的分析方法对环境中苯系物的含量进行监测。监测环境中的苯系物残留可为进一步的环境保护提供重要信息[105]，在环境监测中具有重要的意义。

然而水体中苯系物的含量是微量或痕量的，因此水样前处理技术的灵敏度需足够高。固相微萃取（SPME）于1990年首创以来，迅速发展为一种样品预处理新技术[63]。该方法集萃取、富集、进样等功能于一体，且操作简便、分析时间短、样品需要量小、几乎不消耗溶剂、大大简化了前处理的时间和步骤，并且便于现场分析，是一种理想的样品前处理技术[106]，而且该技术适用于微量或痕量组分的富集。SPME作为一种新型“绿色”无溶剂样品处理技术是当今国内外比较热门的研究方向之一。

目前对环境中苯系物的研究主要集中在水体[107-109]、土壤[51、52、60]、沉积物[60、

44、110]和大气[84、111]等方面的研究，而海水[35、37]中苯系物的研究则较少。为了满足

近海水体中对于多种苯系物快速测定日益加剧的需求，开展不同方法对海水中苯系物监测具有现实意义，本研究已建立了静态顶空-气质联用法测定海水中苯系物的方法[35]，但存在不足。本实验采用顶空固相微萃取和气相色谱/质谱

（HS-SPME-GC/MS）联用技术建立了测定海水苯系物的方法，通过实验条件的优化，最终确立了海水中常见的13种痕量苯系物测定方法。经对实际海水样品测定，结果表明，该方法具有设备简单、操作简便、富集效率高，环保无污染等优点，可适用于海水中痕量苯系物的测定。

## 2 固相微萃取的原理

固相微萃取的基本萃取模式可分为两种[112]：直接萃取法（Direct-SPME），即将SPME纤维萃取头直接暴露在样品溶液中进行萃取，分析物在固、液两相之间分配，主要用于半挥发的气体、液体样品萃取。顶空萃取法（HS-SPME），将SPME纤维萃取头置于样品的顶空中进行萃取，分析物在固、液和气体三相之间分配，主要用于挥发性固体或废水水样萃取。

在直接萃取法中，待测物在样品基体和萃取固定相涂层之间进行分配，当萃取达到平衡时，Direct-SPME的数学模型如下[113]：

*N**C*0 *KV*1*V*2

*KV*1*V*2 

（1）

在顶空萃取法中，待测组分液、气、固三相中进行分配。HS-SPME是在分析复杂基体时，比如成分复杂的污水或土壤时，通过一定措施，使分析物从样品中挥发到密闭体系的气相中，然后扩散进入SPME固定相涂层中。当三相达到分配平衡时，HS-SPME理论的数学模型的关系式如下[45]：

*n*  *C*0 *K*1*K*2*V*1*V*2

*K*1*K*2*V*1  *K*2*V*3  *V*2 

（2）

由分配系数定义可知：*K*1 *C*1

因此，式（2）可以转化为式（3）：

*C*3 ； *K*2  *C*3

*C*2 ； *K*  *C*1

*C*2 *K*1*K*2 ,

*n*  *C*0 *KV*1*V*2

*KV*1  *K*2*V*3  *V*2 

（3）

式中：*n*是分析物在固相微萃取纤维上的吸附量；K是分析物在固相涂层与液相间的分配系数；C0是待测物在水溶液中的原始浓度；K1是被测组分在固相与气相之间的分配系数；K2是被测组分在气相与液相之间的分配系数；C1、C2和C3分别为待测物在固相、液相和气相中的质量浓度；V1、V2和V3分别是固相、液相和气相的体积。

从公式（1）和（3）可看出，一定条件下，由于式中所涉及到的K值、V1、

V2和V3值为固定值，因此*n*与待测物在水样中的浓度（C0）成正比关系，即在一定浓度范围内成函数关系，从而解决了SPME方法的定量问题。

SPME比其他提取技术都快，一般只需十几分钟（SPE需l h, 而LLE需4~8h），且实验需要样品量较少。

## 3 实验条件

### 3.1 仪器及试剂

Agilent 6890NGC / 5973N MSD气相色谱-质谱联用仪。15 mL顶空瓶和聚四氟乙烯/硅胶隔垫。固相微萃取装置（美国Supelco公司），包括操作台、手柄和萃取头；7μm、30μm和100μm的3个固相微萃取头（美国Supelco公司），涂层均为：Polydimethylsilloxane（PDMS，聚二甲基硅氧烷）。HWCL-1集热式恒温磁力搅拌浴（郑州长城科工贸有限公司）。

溶剂为甲醇的质量浓度均为0.2 g/L的13种苯系物标准品（美国AccuStandard

公司）；甲醇（色谱纯，德国Merck公司）；高纯（≥99.999%）氦气，实验用水

为超纯水，实验用海水采自杭州乍浦区邻近海域。

### 3.2 操作步骤

##### （1）标准品溶液的配制同第一章4.2节

##### （2）气相色谱-质谱条件

a.色谱条件：Agilent DB-WAX毛细管柱（30.0 m×250μm×0.25μm）；柱温程序升温：初始温度40℃，保持8 min，以15℃/min速率升至160℃，保持5 min。进样口温度160℃，载气为氦气，1.0 mL/min的恒流模式；进样量1μL；进样方式：分流进样，分流比为5: 1。

b.质谱条件：同第一章4.2节

##### （3）SPME操作

SPME纤维头的预处理：首先将新萃取头插入GC进样口（氮气保护下）于250℃（30μm 和100μm）或320℃（7μm）老化0.5 h（30μm 和100μm）或1 h

（7μm）。对实际样品进行萃取进样后，将萃取头再一次置于GC进样口，在250℃下烘烤10 min以除去可能吸附的残留物。

在加有磁力搅拌子的15 mL顶空瓶中加入10 mL水样，用带聚四氟乙烯隔垫的盖子密封，调节至合适转速。采用恒温磁力搅拌浴控制水样在一定的温度下，先用进样针刺破隔垫然后将预先活化好的SPME纤维萃取头穿过隔垫上的口进入样品瓶中，调节针管，使推出针管内的纤维完全处于顶空气相中，开始计时。采样时间到达后，将纤维萃取头收回到保护针管内，取出SPME装置进样。进样时将

SPME纤维直接插入气相色谱进样口，推出萃取头，吸附在萃取头上的有机物就会在进样口热解吸一定时间后，随载气进入GC-MS进行分析。

## 4 结果与讨论

### 4.1 标准溶液色谱图

由全扫描模式获得定性参数，依据上述实验方法以本章3.2节的固相微萃取的

操作和色谱-质谱条件进样分析，用100μmPDMS萃取纤维头分离质量浓度为0.16

μg/L的13种苯系物混合标准液，分析结果色谱图见图2-1。



12

9

11

13

8

6

7

10

1

3 45

2

8000

7000

6000

5000

Abundance

4000

3000

2000

1000

0

2 4 6 8 10 12 14

t/min

图2-1 100μm PDMS萃取头分离13种苯系物混合标准溶液（0.16μg/L）的GC-MS色谱图Fig.2-1 GC-MS chromatogram of a mixed solution of 13 BTEX standard solution (0.16μg/L) on a 100μm polydimethylsiloxane fiber

Peaks: 1.苯（benzene）；2.甲苯（toluene）；3.乙苯（ethylbenzene）；4.对二甲苯（*p*-xylene）；

5.间二甲苯（*m*-xylene）；6.异丙苯（isopropylbenzene）；7.邻二甲苯（*o*-xylene）；8.正丙苯

（*n*-propylbenzene）；9.1,3,5-三甲苯（1,3,5-trimethylbenzene）；10.苯乙烯（styrene）；11.1,2,4-

三甲苯（1,2,4-trimethylbenzene）；12.正丁苯（*n*-butylbenzene）；13.1,2,3-三甲苯

(1,2,3-trimethylbenzene)

### 4.2 萃取条件的优化

固相微萃取的萃取是一个平衡过程，萃取的平衡时间与搅拌速度、固定相的膜厚、待测物的分配常数、扩散系数以及萃取温度等因素有关。而本实验着重从萃取头的选择、萃取温度、萃取时间、解析时间以及样品体积进行顶空固相微萃取的条件优化。

#### 4.2.1 萃取纤维的选择

一般来说，涂层选择的总的原则为“相似相溶”的原理，即极性大的化合物采用极性的萃取涂层，极性小的化合物采用非极性的萃取涂层。综合考虑萃取头的特性和苯系物的性质，比较了Supelco公司的3种商品化的纤维萃取头对13种苯系物的萃取效率，实验选择适合小分子挥发性有机物分析的7μm、30μm和100μm

PDMS三种纤维头进行了苯系物的比较分析，实验结果见表2-1。可见，100 μm的

PDMS涂层的萃取头的富集效果明显优于30μm和7μm PDMS，则100μm的PDMS

萃取头更适合海水中痕量苯系物的分析鉴定。因此，实验选用100μm的PDMS萃取

头进行后续实验分析。

表2-1 7μm、30μm和100μm的PDMS萃取纤维测定13种苯系物峰面积的比较Table 2-1 The BTEX of peak area for the 7μm、30μm and 100μm PDMS fiber

峰面积Peak area (0.16μg/L)

化合物Compounds

|  | 100 μm | 30μm | 7 μm |
| --- | --- | --- | --- |
| 苯 Benzene | 300 | 154 | 78 |
| 甲苯 Toluene | 866 | 321 | 91 |
| 乙苯 Ethylbenzene | 1965 | 427 | 91 |
| 对二甲苯 p-Xylene | 1431 | 386 | 91 |
| 间二甲苯 m-Xylene | 1496 | 462 | 91 |
| 异丙苯 Isopropylbenzene | 2611 | 471 | 105 |
| 邻二甲苯 o-Xylene | 1502 | 361 | 91 |
| 正丙苯 n-Propylbenzene | 4464 | 432 | 91 |
| 1,3,5-三甲苯 1,3,5-Trimethylbenzene | 3361 | 287 | 105 |
| 苯乙烯 Styrene | 1387 | 214 | 104 |
| 1,2,4-三甲苯 1,2,4-Trimethylbenzene | 3859 | 1701 | 105 |
| 正丁苯 n-Butylbenzene | 4942 | 352 | 91 |
| 1,2,3-三甲苯 1,2,3-Trimethylbenzene | 3254 | 1036 | 105 |

#### 4.2.2 萃取温度的选择

温度在顶空固相微萃取分析中有重要的影响作用[113、114]，其影响萃取量和平衡时间。一般来说，提高萃取温度可提高挥发性有机物的扩散速度加快挥发，较多的待测物从基质中逸出进入液上空间，缩短气液间的平衡时间，尤其是采取顶空萃取的方式[115]，然而，较高的萃取温度会使分析物在纤维涂层和样品基质间的分配系数降低，平衡向萃取率降低的方向移动，又不利于萃取的进行。因此多种

VOCs同时分析时，萃取温度的选择非常重要，不同VOCs对萃取温度的响应不尽一致[116、117]，因而存在着最佳萃取温度。试验中为了考察萃取温度对顶空分析灵敏度的影响，将质量浓度为0.16 μg/L的混合标准液置于萃取瓶中，在萃取时间20

min条件下，水样温度分别控制在室温[（25±0.5）℃]、（30±1）℃、（40±1）℃、

（50±1）℃和（60±1）℃，以3.2节的SPME操作和气质条件进样分析，依次测定目标化合物的峰面积。实验结果如图2-2所示，萃取温度从室温升至（60±1）℃，除了对二甲苯以外的12 种苯系物的响应值均呈现先升高后降低的趋势，而在（30

±1）℃时13 种苯系物的峰面积达到最大值，灵敏度最高。可见，苯系物在气相

中的浓度随着温度有室温升至（30±1）℃也随着增加。当萃取温度为（30±1）℃时，气相中苯系物和水蒸气同时增加，且此时达到相对平衡，平衡体系中苯系物的浓度达到最大值。随着萃取温度的升高会导致气相空间大量的水蒸气产生，会导致苯系物的浓度随之降低，同时考虑到萃取柱吸附太多的水蒸气进入GC-MS系统，对色谱柱和MS有损失作用。因此实验选择（30±1）℃为最佳的萃取温度。



Benzene

Toluene Ethylbenzene *p*-Xylene

*m*-Xylene Isopropylbenzene *o*-Xylene

*n*-Propylbenzene

1,3,5-Trimethylbenzene

Styrene

1,2,4-Trimethylbenzene

*n*-Butylbenzene

1,2,3-Trimethylbenzene

6000

5000

4000

Peak area

3000

2000

1000

0

（25±0.5）℃（30±1）℃（40±1）℃（50±1）℃（60±1）℃

Extraction temprature/℃

图2-2 萃取温度对苯系物萃取效果的影响

Fig. 2-2 Effect of extraction temperature on the peak area for BTEX determination

#### 4.2.3 萃取时间的选择

萃取时间是影响萃取头涂层萃取量的主要因素[117、118]。不同的目标物到达平衡的时间长短，取决于物质的传递速率和目标物本身的性质、萃取纤维的种类等因素。挥发性强的化合物在较短时间内即可达到分配平衡，而挥发性弱的目标物质则需要相对较长的平衡时间。试验中为了考察萃取时间对顶空分析灵敏度的影响，将质量浓度为0.16μg/L的混合标准液置于顶空瓶中，在萃取温度（30±1）℃条件下，水样萃取时间分别控制在10 min、20 min、30 min、40 min和50 min，以

3.2节SPME的操作和色谱-质谱条件进样分析，研究萃取时间对萃取效率的影响。实验结果见图2-3，随着萃取时间的增加，除了正丁苯其余苯系物的萃取效率随之先增加后减少的趋势，萃取时间达到20 min时，灵敏度最大，萃取吸附基本达到平衡。而苯，乙苯，邻、间、对-二甲苯和苯乙烯等随着萃取时间的增加，萃取灵敏度变化不大，萃取时间为20 min时，灵敏度稍微高。为此，实验选择20 min为最佳

萃取时间。

benzene toluene ethylbenzene

m-xylene

isopropylbenzene o-xylene

n-propylbenzene

1,3,5-trimethylbenzene styrene

1,2,4-trimethylbenzene n-butylbenzene

1,2,3-trimethylbenzene

p-xylene

5500

5000

4500

4000

3500

Peak area

3000

2500

2000

1500

1000

500

10 20 30 40 50

Extraction time/min

图2-3 萃取时间对苯系物萃取结果的影响

Fig. 2-3 Effect of extraction time on the peak area for BTEX determination

#### 4.2.4 解析时间的选择

对于气相色谱来说，解析过程是指将SPME纤维直接插入进样口进行热解析。解析时间反映的是待测物完全解析至气相色谱议的速度快慢。一般2~5 min即可使分析物完全解析，稍长的时间操作是为了除去纤维上的残留物[94]。试验中为了考察解析时间对顶空分析灵敏度的影响，将质量浓度为0.16μg/L的混合标准液置于顶空瓶中，在萃取时间20 min以及萃取温度（30±1）℃条件下，分别选择1 min、2 min、3 min、4 min和5 min，以3.2节SPME的操作和色谱-质谱条件进样分析，研究解析时间的影响。实验结果见图2-4，除了正丙苯，其他12种苯系物，随着解析时间的增加，解析下的化合物有所增加，而解析时间为3 min时，苯系物的峰面积最大，灵敏度最高，而后随着解析时间的延长，灵敏度反而降低。可见，解析时间为3 min时苯系物基本得到完全解析。同时为了避免高温长时间下萃取头纤维在进样口的损害，因此本实验选择3 min为最佳解析时间。

6000

5500

5000

4500

4000

3500

Peak area

3000

2500

2000

1500

1000

500

0

Benzene

Toluene Ethylbenzene

*p*-Xylene

*m*-Xylene

Isopropylbenzene

*o*-Xylene

*n*-Propylbenzene

1,3,5-Trimethylbenzene

Styrene

1,2,4-Trimethylbenzene

*n*-Butylbenzene

1,2,3-Trimethylbenzene

1 2 3 4 5

Desorption time/min

图2-4 解析时间对苯系物萃取结果的影响

Fig. 2-4 Effect of desorption time on the peak area for BTEX determination

#### 4.2.5 取样体积的选择

试验中为了考察取样体积对顶空分析灵敏度的影响，将质量浓度为0.16μg/L的苯系物混合标准液置于15 mL顶空瓶中，以3.2节的SPME的操作和气质条件进样分析。由于顶空萃取的方式比浸入式占空间，还要考虑到搅拌时磁力搅拌子以及溶液旋转对SPME萃取纤维头的影响，因此设置3 mL、5 mL、7 mL、10 mL和12 mL五个取样体积，分别加入质量浓度为0.16μg/L的苯系物混合标准液。从实验结果（图2-5）可见，随着取样量增加即气液体积比减少（气液比依次为4: 1、2:1、8:7、1:2、

1: 4），13种苯系物的响应值呈现先升后降的趋势。当顶空瓶中样品体积为10 mL

时，分析的苯系物灵敏度最高。因此，实验中顶空瓶中样品体积选择为10 mL。

3900

3600

3300

3000

2700

2400

Peak area

2100

1800

1500

1200

900

600

300

0



Benzene Toluene Ethylbenzene *p*-Xylene

1. Xylene Isopropylenzene *o*-Xylene
2. Propylbenzene

1,3,5-Trimethylbenzene Styrene

1,2,4-Trimethylbenzene

*n*-Butylbenzene

1,2,3-Trimethylbenzene

3mL 5mL 7mL 10mL 12ml

Sample volume/mL

图2-5 取样体积比对苯系物萃取效果的影响

Fig. 2-5 Effect of sample volume in headspace on peak areas of BTEX

### 4.3 方法的性能指标

#### 4.3.1 线性范围、检出限和重现性

采用上述优化的实验条件对0.16~16μg/L质量浓度13种苯系物的系列进行测定，每个样品通过HS-SPME-GC/MS平行测定6次，得到苯系物质量浓度与其峰面积的线性关系（见表2-2）。由表可知，13种苯系物标准溶液在给定的范围内线性较好，相关系数为0.9990~1.0000。分别绘制出13种苯系物的标准工作曲线，按3倍信噪比（*S/N*=3）和10倍信噪比（*S/N*=10）分别计算方法的检出限（LOD）和定量限（LOQ），则13种苯系物的LOD为0.006~ 0.043μg/L，LOQ为0.020~0.145μg/L。可见在最佳实验条件下，13种苯系物均有较好的线性关系及较高的灵敏度。

表2-2 苯系物的线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 2-2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection(LOD，S/N=3) and limits of quantification (LOQ，S/N=10) of benzene series

| 化合物  Compound | 线性关系  Linear equation | 相关系数  Correlation coefficient | LOD/(μg/L) | LOQ/(μg/L) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 苯 Benzene | y=1435x+350.1 | 0.9990 | 0.043 | 0.145 |
| 甲苯 Toluene | y=4427x+717.2 | 0.9994 | 0.039 | 0.131 |
| 乙苯 Ethylbenzene | y=14340x+1294 | 0.9998 | 0.027 | 0.091 |
| 对二甲苯 p-Xylene | y=11070x+728.7 | 0.9999 | 0.030 | 0.100 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 间二甲苯 *m*-Xylene | y=10800x+654.2 | 0.9999 | 0.033 | 0.109 |
| 异丙苯  Isopropylbenzene | y=26700x+1446 | 0.9999 | 0.013 | 0.044 |
| 邻二甲苯 *o*-Xylene | y=12180x+746.8 | 0.9998 | 0.029 | 0.097 |
| 正丙苯  *n*-Propylbenzene | y=39450x+1362 | 0.9999 | 0.009 | 0.030 |
| 1,3,5-三甲苯  1,3,5-Trimethylbenzene | y=34070x+40.7 | 1.0000 | 0.011 | 0.037 |
| 苯乙烯 Styrene | y=7053x+340.7 | 1.0000 | 0.036 | 0.119 |
| 1,2,4-三甲苯  1,2,4-Trimethylbenzene | y=36520x-279.2 | 1.0000 | 0.011 | 0.036 |
| 正丁苯 *n*-Butylbenzene | y=54570x+1637 | 0.9999 | 0.006 | 0.020 |
| 1,2,3-三甲苯  1,2,3-Trimethylbenzene | y=26626x+1472 | 0.9998 | 0.013 | 0.045 |

Y: peak area; x: mass concentration, μg/L.

#### 4.3.2 方法的精密度和回收率

按上述最佳实验条件，在采自杭州乍浦区海域的海水样品中加入3个质量浓度水平（0.16μg/L, 1.6μg/L, 16μg/L）的苯系物混合标准溶液进行回收率和重复性的测定，每个质量浓度水平平行测定6次，考察方法的适用性的结果见表2-3.13种苯系物的加标回收率为80.00%~116.56%，相对标准偏差（RSD）为2.00%~5.56%，可见本方法的准确度和精密度良好。

表2-3 实际样品中3个加标水平下苯系物的加标回收率和精密度（*n*=6）

Table2-3 Recoveries and precisions ofBTEX spiked at three levels in real samples *(n*=6)

| 化合物  Compound | 0.16 μg/L | | 1.6 μg/L | | 16 μg/L | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% |
| 苯 Benzene | 80.00 | 5.19 | 116.56 | 2.09 | 99.50 | 3.90 |
| 甲苯 Toluene | 81.25 | 5.02 | 111.25 | 4.12 | 99.63 | 4.08 |
| 乙苯 Ethylbenzene | 86.25 | 4.97 | 105.94 | 3.42 | 99.75 | 4.16 |
| 对二甲苯 p-Xylene | 88.75 | 5.06 | 103.75 | 2.99 | 99.88 | 4.55 |
| 间二甲苯 m-Xylene | 98.75 | 4.82 | 104.06 | 3.77 | 99.81 | 4.12 |
| 异丙苯 Isopropylbenzene | 95.00 | 5.17 | 103.13 | 4.30 | 99.88 | 4.43 |
| 邻二甲苯 o-Xylene | 88.75 | 4.33 | 105.00 | 2.89 | 99.81 | 3.58 |
| 正丙苯 n-Propylbenzene | 91.25 | 5.33 | 101.25 | 3.81 | 99.88 | 4.81 |
| 1,3,5-三甲苯  1,3,5-Trimethylbenzene | 100.00 | 5.31 | 99.38 | 4.13 | 100.00 | 4.22 |
| 异丙苯 Styrene | 87.50 | 4.94 | 101.56 | 2.00 | 99.94 | 2.87 |
| 1,2,4-三甲苯  1,2,4-Trimethylbenzene | 100.00 | 5.56 | 99.38 | 4.38 | 100.00 | 4.00 |
| 正丁苯 n-Butylbenzene | 100.00 | 4.74 | 99.38 | 4.43 | 99.94 | 4.28 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1,2,3-三甲苯  1,2,3-Trimethylbenzene | 88.75 | 5.08 | 102.50 | 2.81 | 99.88 | 3.04 |

#### 4.3.3 实际海水样品的分析测定

准确移取10 mL海水样品置于15 mL顶空瓶中，按照上述优化的SPME与GC-MS条件进行分析测定。对采自杭州乍浦区的12个海水样品进行了测定分析，以验证方法条件的适用性。检测结果表明，12个样品中均有不同含量的苯系物检出，按照检测出的站位数与总站位数的比值计算，13种苯系物检出率范围为8.33%

~100.00%，其中苯、1,3,5-三甲苯和苯乙烯的检出率均为8.33%；乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、正丙苯和1,2,3-三甲苯的检出率均为16.67%；1, 2,4-三甲苯的检出率为25.00%；甲苯的检出率为58.33%；而只有正丁苯的检出率最高为100.00%。所检测的海水样品中苯系物的质量浓度范围为：0.010~16.607μg /L，低于我国《地表水环境质量标准》[23]中苯系物的限值。

## 5 结论

建立了顶空固相微萃取、气质联用同时快速测定海水中常见的痕量13种苯系物的方法。该方法不需要任何的前处理过程，可有效减少样品处理过程中可能造成的苯系物的挥发损失，通过选择合适的实验条件和参数，污染物富集效果显著且具有较高的灵敏度，方法操作简便易行。经过对实际海水样品分析测定，可满足海水中痕量挥发性苯系物的快速准确测定。本方法使用的固相微萃取与第一章建立的静态顶空的前处理方法，真正属于无溶剂萃取技术。与HS相比，SPME技术集萃取、浓缩、解析、进样等功能于一体，不需投入较多仪器费用且便于现场分析。但SPME存在萃取头易损害、重复性差等缺点。两种方法可配合使用，弥补不足。由于在海洋监测执法在事故应急处理及责任追究过程中，需要准确判断泄漏有害化学品组分及污染源，因此建立了沿海泄漏苯系物的快速监测的方法，需进一步开展海水中泄漏苯系物的溯源技术研究。

# 第三章 基于甲苯中微量组分特征比值的甲苯溯源技术初探

## 1 引言

甲苯是苯系物中最常用的一种，作为重要的化工原料和有机溶剂，在工业生产中应用广泛。其在化工业中可用于许多化学物质的合成，如涂料、油漆、胶以及汽车、飞机的汽油的组分等。甲苯也是有机合成，特别是氯化苯酰和苯基、糖精、三硝基甲苯和许多染料等有机合成的主要原料。作为溶剂其用于油类、树脂、天然和合成橡胶、煤焦油、醋酸纤维素、油漆以及用做照像制版和墨水的溶剂等。由于空气的流动性使可导致甲苯广泛分布在环境中，对环境有严重危害。甲苯对皮肤及粘膜有刺激性，对中枢神经系统有麻醉作用。急性中毒突出地表现为对植物神经系统、中枢神经的作用以及对皮肤粘膜的刺激作用。

20世纪20年代以来，伴随着有机合成工业进入一个崭新的时代，海上运输化学品的范围和运量与日俱增，不可避免的海上苯系物泄漏事故发生，由此引发的海洋环境已引起各国的光法关注。目前，有关海水苯系物的测定已经有报道，同时本实验也建立了两种针对海水中常见苯系物的快速检测方法。而关于海上泄漏苯系物溯源技术的研究鲜有报道，缺少科学的污染源判别方法。因此，发展苯系物的溯源方法对寻找苯系物污染来源、追求事故责任以及保护海洋环境具有重要意义。

基于化学组分分析的多元特征指纹图谱鉴别溯源技术在持久性污染物溯源、溢油鉴别等研究领域已经得到广泛应用。寻找油样中合适的生物标志物的特征比值进行溢油鉴定是溢油鉴别领域的研究热点。借鉴溢油来源鉴别技术的原理和技术，本课题组通过对燃料油与典型渤海原油指纹特征差异性初步探索，得出了可作为燃料油和原油油种鉴别的重点筛选指标[118]。本实验室利用电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）对甲苯中微量金属元素进行测定来对不同厂家来源的甲苯进行区分[119]，但仪器较昂贵，方法不易推广。有害化学品通常还有约1%的杂质，可以作为微量特征组分为来源鉴别提供依据，采用气相色谱-质谱联用分析技术，对其微量特征组分进行测定，获得微量特征组分的特征指纹图谱或稳定特征组分的比值，结合化学计量学模式识别方法，建立海面泄漏有害化学品的来源判别模型是可行的。本研究利用沿海泄漏典型苯系化合物——甲苯中所含微量特征组分的特征比值，通过*t*检验评价，初步构建典型苯系物——甲苯的溯源技术，以期为沿海泄漏苯系物发展基于微量特征组分的溯源方法提供方法支持和技术支撑。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

采用美国Agilent公司6890N气相色谱（GC）/ 5973N质谱联用仪（MSD），

Agilent 7693A自动进样器。

6瓶甲苯样品（分析纯）分别来自烟台市双双化工有限公司一瓶（以下简称甲苯1）；莱阳经济技术开发区精细化工厂不同批次二瓶（以下分别简称甲苯2和甲苯6）；天津市广成化学试剂有限公司一瓶（以下简称甲苯3）；天津市宏泰化学试剂厂一瓶（以下简称甲苯4）；济南试剂总厂一瓶（以下简称甲苯5）。甲醇（色谱纯，德国Merck公司）；高纯（≥99.999%）氦气。

### 2.2 操作方法

##### （1）实验方法

取950μL的甲醇和50μL的甲苯样品于气相进样瓶中，混匀。每个样品做 3

个平行样，待气相色谱-质谱分析。

##### （2）气相色谱-质谱条件

a.气相色谱条件：Agilent DB-WAX毛细管柱（30.0 m×250μm×0.25μm）。柱温箱采用程序升温：起始温度50 ℃，保持5 min，以10 ℃/min速率升到120 ℃，

以30 ℃/min速率升到160℃。进样口温度为160 ℃，载气为氦气，流量为1.0

mL/min，恒流模式；分流进样，分流比为1: 1，进样量1μL。

b.质谱条件：接口温度280 ℃，电子轰击（EI）离子源，电子能量70 eV，离

子源温度230 ℃，四级杆温度150 ℃，溶剂延迟3 min。采用选择离子扫描模式

（SIM）分析甲苯中的微量特征组分，选择的特征离子碎片（m/z）为：78、104、

105、106、120、134.

##### （3）分析方法

利用GC-MS，采用苯系物标准品对照法进行定性，对不同厂家的甲苯样品进行三平行测定，获得甲苯中微量特征组分的特征指纹图谱，计算得出一些甲苯中微量特征组分的诊断比值，对筛选的诊断比值利用统计学*t*检验进行评价分析，判断样品是否来源一致。

## 3 诊断比值与*t*检验法

### 3.1 诊断比值的概念及确定原则

诊断比值（DR）是指样品中某些特定组分之间的比值，它能够表征不同来源样品各自的化学组成，用于判别两个样品来源是否一致。其通常通过定量或半定量数据计算得到。一般地，诊断比值要具有独特性和差异性，具有地球化学意义，

且基本不受或受风化影响较小，在实际样品鉴别中还要根据所采用的诊断比值具体的比较方法的要求进一步筛选诊断比值。诊断比值在溢油鉴别中使用较普遍，使用诊断比值进行溢油鉴别的优点是其受浓度影响最小，还可以排除由于不同时间分析条件的变化、仪器波动等因素引起的变化。

诊断比值通过定量（如化合物浓度）或半定量数据（如峰面积或峰高）计算得到。诊断比值的表现形式有多种[120]，主要形式如下：

*DR**as*

*n*

*DR*  *as*

*S n*

*as**as* 

*a*

（1）

（2）

*n* n n

*DR**DRs*

式（3）中

*DRs**DRR* 

（3）

*DRs*  *as as* 或 *DRs*  *as* *as*  *as* 

*n* n *n* n n

*DRR*  *aR aR* 或 *DRR*  *aR* *aR*  *aR* 

*n* n *n* n n

式中：*a*s和*a*s 表示样品*S*中组分*n*和*n*的峰面积、峰高或浓度，或者几个组分

*n* *n*

的数值之和，*aR*则表示参考样品R中对应的值。按照式（1）定义的诊断比值范围

*n*

为0到无穷大，而按照式（2）定义的诊断比值范围为0~1。

在实际使用中在采用*DR**aS*

*aS* *aS* 100的形式。在本研究中诊断比值使

用公式（2）的形式。

### 3.2 *t*检验法的基本原理

*n* n n

*t*检验法作为两组均数之间显著性检验的统计方法应用已久，但应用于不同油样油指纹鉴别却在近几年[121-124]。本方法参照欧洲溢油鉴别系统，结合我们自己的工作，应用于不同来源甲苯微量特征组分的特征比值的溯源，采用*t*检验方法和散点图进行两种待鉴定诊断比值相关性分析。但利用不同来源甲苯中微量特征组分的特征比值的溯源鉴别是一次全新的尝试。

#### 3.2.1 *t* 检验的基本公式

根据统计学的概念，分析结果中数据应符合*t*-分布（Student's distribution）原理，*t*-分布公式表示为：

***x* *ts*

*n*

（4）

式中：*µ*——总体平均值；*x*——多次平行分析结果的平均值；*s*——多次平

行分析结果的标准偏差；*n*——分析次数；*t*——*t*检验判定标准，采用不同置信区间其值不同，自由度为*n*-1时的*t*值，具体值可通过查阅统计学*t*值表获得。

对于本实验，*n*=3，则自由度为2，当诊断比值选取95%的置信度时，*t*=4.303

此时诊断比值的值为：

***x**s*2.484

（5）

同理，当诊断比值选取98%的置信度时，*t*=6.965，此时诊断比值的值为：

***x**s*4.021

（6）

图3-1给出的是分析结果的分布原理图（*n*＝3），从中可看出，*t*值越小，置信度越小，数据越可信。所以对差别较近的样品进行鉴别时，需采用较小的置信度。



*x*  *ts n*

*x*  *ts n*

95%置信度，*t*＝4.303

98%置信度，*t*＝6.965

图3-1 多次平行分析结果*t*分布原理图

Fig. 3-1 *t*-distribution principle of repeated analysises

\_ \_

散点图是进行成对数据比较的一种常用方法。如图3-2，以一对数值*x*和*y* 分

别为横坐标和纵坐标作图，得到一个点，以*ts*



*n*

作为*x*方向上的误差棒。当*x*值误

\_

差棒跨过*y*＝*x*直线时，其与*y*＝*x*交于一点，该点的横纵坐标值均为*y*，由图上可

\_ *ts*

以看出，

\_ \_ *ts* \_

*x*<*y* <*x*，即*y*在*x*值置信范围之内。同理，若*y*值误差棒跨过



*n*



*n*

\_ \_

*y*＝*x*，则*x*在*y*值置信范围之内。分别求得需进行鉴别的两种样品的*x*值，用其做

*x*-*y*散点图，则图上每一点都对应一个诊断比值比值，其横纵坐标值分别为两种样

品该特征比值的值，该点的*x*、*y*正负误差分别为两种样品的*ts*

*n*

值。假如该点的

误差棒跨过*y*＝*x*直线，则认为两种样品该诊断比值无差异。对于甲苯鉴别来说，*x*、

*y*分别代表需进行鉴定的两个样品相对应的一对特征比值，只要有任何一个方向上的误差棒跨过*y*＝*x*直线，即可认为*x*与*y*所代表的指纹信息一致。



y＝x

A

B

*y*

*x**ts* *x* *x**ts*

*n*

*n*

图3-2 一对数据的*t*检验鉴别原理（*t*检验评价**）**

Fig. 3-2 *t*-test graph of 2 values

#### 3.2.2 诊断比值筛选

用于*t*检验方法进行不同油样鉴别的诊断比值除了满足具有独特性和稳定性，既能进行不同油品间的区分，又基本不受或受风化影响较小等一般诊断比值的条件外，对已经获得的一组特征比值，还要按图3-3中的进行进一步筛选。最终选用的诊断比值要满足风化稳定性和分析精密度，且相对标准偏差低于5%，方可采用。

获取甲苯样品和可疑甲苯样品的指纹信息

评价样品的

重点考察甲苯样品指纹信息特点

差异性 

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 初步建立将用于评价的特征比值 |  |
|  |  |

评价分析精度

计算甲苯样品特征比值

计算用于质量控制的重复性样品的特征比值

＞5~10%

计算每个

特征比值的%RSD

＜5~10%

去除不合适的特征比值

结合评价结果，综合分析确定最终用于统计分析的特征比值

图 3-3 特征比值筛选[125]（诊断比值评价/去除方法）

＞5~10%

计算每个

特征比值的%RSD

＜5~10%

#### 3.2.3 评价标准

Fig. 3-3 Selection of diagnostic ratios

若有a、b两样品，经筛选的一组特征比值平均值分别为（*x*1, *x*2, ……*x*n; *y*1,

*y*2， ……*y*n），以这两列数作*x*-*y*散点图，以*tsx*



*n*

*ts*

和*y* 分别为*x*和*y*方向上的正、



*n*

负误差棒。并作一条*x*=*y*的直线。

依据不同条件下，两个样品筛选的所有诊断比值和*x**y*的直线拟合情况对其进行判别。两个样品的相关性评价按照如下标准进行判定：

（1）一致：取置信度为95％（*n*=3时, *t*=4.303），如果各点的*x*或*y*误差棒

均跨过直线*y*＝*x*，则认为两个样品一致；

（2）基本一致：如果两种样品关系不满足一致标准，而取置信度为98％时（*n*=3

时，*t*=6.965）如果各点的*x*或*y*误差棒跨过直线*y*＝*x*，则认为两样品基本一致；

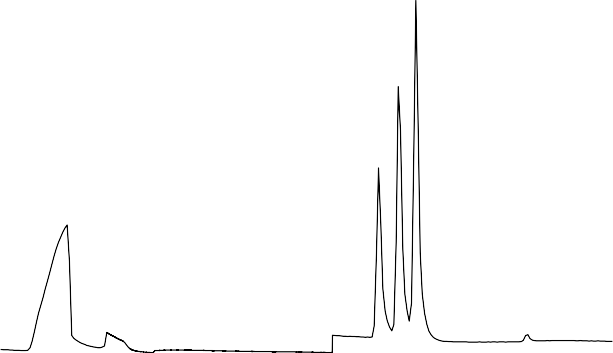
（3）不一致：取置信度98％，只要有一点的*x*和*y*误差棒未跨过直线*y*＝*x*，

则认为两样品不一致。

## 4 结果与讨论

### 4.1 甲苯中微量组分

有害化学品通常还有1%的杂质，作为微量特征组分为来源鉴别依据。由于甲苯中微量组分含量低，避免甲苯的色谱峰过高而对邻近出峰的二甲苯产生干扰，本方法将甲苯的色谱峰屏蔽，仅留下甲苯中微量特征组分色谱峰。某甲苯分析的气相色谱图和反映甲苯微量组分的色谱图（图3-4）。甲苯中微量组分利用苯系物标准品对照法进行定性。所选取甲苯中微量组分别为：苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯等五种组分。



4

3

2

1

5

250000

200000

150000

Abundance

100000

50000

0

4 5 6 7 8

t/min

图3-4 某甲苯中微量组分的质量色谱图

Fig. 3-4 Total mass chromatogram of toluene

Peaks: 1.苯（benzene）；2. 乙苯（ethylbenzene）；3.对二甲苯（*p*-xylene）；4. 间二甲苯（*m*-xylene）；

5.邻二甲苯（*o*-xylene）

### 4.2 甲苯中微量特征组分诊断比值筛选

对于所选取的不同厂家的甲苯，根据获得的微量特征组分的信息特点，基于可以准确定性和定量的组分，初步获得的特征比值，通过半定量数据——微量组分峰面积计算甲苯微量组分的诊断比值及其稳定性见表3-1和3-2。为进一步考察所选取甲苯中微量特征组分的特征比值在不同来源甲苯鉴别中的适用性。对于15

个初选的特征比值中，依据图3-3中诊断比值评价/去除方法，需去掉平行样分析相对标准偏差大于5%的诊断比值，因此，要去除样品平行样之间2个相对标准偏

差大于5%的特征比值，包括DR2和DR5，最后用于2个不同样品*t*检验分析的

13个特征比值见表3-3。

表3-1 甲苯中筛选出的微量特征组分的特征比值及编号

Table 3-2 The diagnostic ratios of trace feature components of toluene

| 比值编号 | 特征比值描述 | 比值编号 | 特征比值描述 |
| --- | --- | --- | --- |
| DR1 | 苯/（苯+乙苯） | DR9 | 对二甲苯/（对二甲苯+间二甲苯） |
| DR2 | 苯/（苯+对二甲苯） | DR10 | 对二甲苯/（对二甲苯+邻二甲苯） |
| DR3 | 苯/（苯+间二甲苯） | DR11 | 间二甲苯/（间二甲苯+邻二甲苯） |
| DR4 | 苯/（苯+邻二甲苯） | DR12 | 乙苯/(对二甲苯+间二甲苯+邻二甲苯) |
| DR5 | 苯/(二甲苯) | DR13 | 对二甲苯/(对二甲苯+间二甲苯+邻二甲苯) |
| DR6 | 乙苯/（乙苯+对二甲苯） | DR14 | 间二甲苯/（对二甲苯+间二甲苯+邻二甲苯） |
| DR7 | 乙苯/（乙苯+间二甲苯） | DR15 | 邻二甲苯/（对二甲苯+间二甲苯+邻二甲苯） |
| DR8 | 乙苯/（乙苯+邻二甲苯） |  |  |

表3-2 不同厂家甲苯的微量特征组分的诊断比值

Table 3-2 The diagnostic ratios of trace feature components of toluene from different manufacturers

| 诊断  比值 | 甲苯 1  均值 | RSD  （%） | 甲苯 2  均值 | RSD  （%） | 甲苯 3  均值 | RSD  （%） | 甲苯 4  平值 | RSD  （%） | 甲苯 5  均值 | RSD  （%） | 甲苯 6  均值 | RSD  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| DR1 | 0.1244 | 3.64 | 0.6755 | 2.41 | 0.6934 | 1.41 | 0.1844 | 3.41 | 0.4423 | 2.42 | 0.6975 | 2.02 |
| DR2 | 0.1679 | 5.01 | 0.6028 | 2.86 | 0.6203 | 1.79 | 0.6577 | 2.05 | 0.5970 | 1.64 | 0.6257 | 2.61 |
| DR3 | 0.0947 | 4.82 | 0.5356 | 4.08 | 0.5598 | 2.58 | 0.5337 | 2.33 | 0.5516 | 1.67 | 0.5638 | 2.93 |
| DR4 | 0.2195 | 3.77 | 0.9817 | 0.16 | 0.9667 | 0.12 | 0.8106 | 0.35 | 0.9821 | 0.02 | 0.9837 | 0.06 |
| DR5 | 0.0554 | 5.34 | 0.6489 | 8.17 | 0.6986 | 5.28 | 0.6148 | 4.81 | 0.6643 | 3.79 | 0.7214 | 6.64 |
| DR6 | 0.5867 | 1.20 | 0.4216 | 0.32 | 0.4194 | 0.53 | 0.8948 | 0.22 | 0.6513 | 0.10 | 0.4202 | 0.58 |
| DR7 | 0.4241 | 0.79 | 0.3565 | 2.48 | 0.3599 | 1.09 | 0.8351 | 0.14 | 0.6081 | 0.26 | 0.3591 | 0.28 |
| DR8 | 0.6643 | 0.31 | 0.9628 | 0.12 | 0.9278 | 0.08 | 0.9498 | 0.13 | 0.9857 | 0.04 | 0.9632 | 0.11 |
| DR9 | 0.3416 | 1.24 | 0.4318 | 1.95 | 0.4376 | 0.65 | 0.3732 | 0.87 | 0.4537 | 0.23 | 0.4360 | 0.33 |
| DR10 | 0.5824 | 0.86 | 0.9726 | 0.08 | 0.9468 | 0.09 | 0.6901 | 1.43 | 0.9736 | 0.07 | 0.9731 | 0.08 |
| DR11 | 0.7288 | 0.14 | 0.9791 | 0.03 | 0.9581 | 0.11 | 0.7890 | 0.72 | 0.9780 | 0.05 | 0.9790 | 0.06 |
| DR12 | 0.3895 | 1.65 | 0.3110 | 2.39 | 0.3086 | 1.25 | 2.7186 | 0.71 | 0.8373 | 0.52 | 0.3122 | 0.68 |
| DR13 | 0.2744 | 1.39 | 0.4266 | 1.96 | 0.4271 | 0.60 | 0.3197 | 1.37 | 0.4482 | 0.25 | 0.4308 | 0.34 |
| DR14 | 0.5288 | 0.50 | 0.5614 | 1.47 | 0.5489 | 0.56 | 0.5368 | 0.29 | 0.5397 | 0.16 | 0.5573 | 0.25 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| DR15 | 0.1968 | 0.74 | 0.0120 | 1.24 | 0.0240 | 2.18 | 0.1436 | 3.31 | 0.0121 | 2.60 | 0.0119 | 2.93 |

表3-3 不同厂家甲苯微量特征组分的诊断比值稳定性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 诊断  比值 | 甲苯 1  均值 | RSD  （%） | 甲苯 2  均值 | RSD  （%） | 甲苯 3  均值 | RSD  （%） | 甲苯 4  均值 | RSD  （%） | 甲苯 5  均值 | RSD  （%） | 甲苯 6  均值 | RSD  （%） |
| DR1 | 0.1244 | 3.64 | 0.6755 | 2.41 | 0.6934 | 1.41 | 0.1844 | 3.41 | 0.4423 | 2.42 | 0.6975 | 2.02 |
| DR3 | 0.0947 | 4.82 | 0.5356 | 4.08 | 0.5598 | 2.58 | 0.5337 | 2.33 | 0.5516 | 1.67 | 0.5638 | 2.93 |
| DR4 | 0.2195 | 3.77 | 0.9817 | 0.16 | 0.9667 | 0.12 | 0.8106 | 0.35 | 0.9821 | 0.02 | 0.9837 | 0.06 |
| DR6 | 0.5867 | 1.20 | 0.4216 | 0.32 | 0.4194 | 0.53 | 0.8948 | 0.22 | 0.6513 | 0.10 | 0.4202 | 0.58 |
| DR7 | 0.4241 | 0.79 | 0.3565 | 2.48 | 0.3599 | 1.09 | 0.8351 | 0.14 | 0.6081 | 0.26 | 0.3591 | 0.28 |
| DR8 | 0.6643 | 0.31 | 0.9628 | 0.12 | 0.9278 | 0.08 | 0.9498 | 0.13 | 0.9857 | 0.04 | 0.9632 | 0.11 |
| DR9 | 0.3416 | 1.24 | 0.4318 | 1.95 | 0.4376 | 0.65 | 0.3732 | 0.87 | 0.4537 | 0.23 | 0.4360 | 0.33 |
| DR10 | 0.5824 | 0.86 | 0.9726 | 0.08 | 0.9468 | 0.09 | 0.6901 | 1.43 | 0.9736 | 0.07 | 0.9731 | 0.08 |
| DR11 | 0.7288 | 0.14 | 0.9791 | 0.03 | 0.9581 | 0.11 | 0.7890 | 0.72 | 0.9780 | 0.05 | 0.9790 | 0.06 |
| DR12 | 0.3895 | 1.65 | 0.3110 | 2.39 | 0.3086 | 1.25 | 2.7186 | 0.71 | 0.8373 | 0.52 | 0.3122 | 0.68 |
| DR13 | 0.2744 | 1.39 | 0.4266 | 1.96 | 0.4271 | 0.60 | 0.3197 | 1.37 | 0.4482 | 0.25 | 0.4308 | 0.34 |
| DR14 | 0.5288 | 0.50 | 0.5614 | 1.47 | 0.5489 | 0.56 | 0.5368 | 0.29 | 0.5397 | 0.16 | 0.5573 | 0.25 |
| DR15 | 0.1968 | 0.74 | 0.0120 | 1.24 | 0.0240 | 2.18 | 0.1436 | 3.31 | 0.0121 | 2.60 | 0.0119 | 2.93 |

Table 3-3 Stability of the diagnostic ratios of trace feature components of toluene from different manufacturers

### 4.3 甲苯中微量特征组分诊断比值*t*检验评价

#### 4.3.1 置信度为95%时*t*检验

DR4

DR10DR8DR11

DR1

DR3

DR14

DR1D3R9

DR6

DR7 DR12

DR15

a

1.0

b

DR4

DR10

DR8

DR11

DR1

DR3

DR14

DR1D3R9

DR6

DR7 DR12

DR15

1.0

0.8 0.8

0.6

甲 苯 2

0.4

0.6

0.4

甲 苯 3

0.2 0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

a.甲苯1和甲苯2特征比值的*t*检验评价b.甲苯1和甲苯3特征比值的*t*检验评价

DR12

DR4

DR7

DR6 DR8

DR3

DR10 DR14

DR11

DR1D3R9 DR1DR15

3.0 c

2.5

1.0

0.8

2.0

0.6

甲 苯 4

甲 苯 5

1.5

1.0 0.4

0.5 0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

0.0

d

DR4

DR10DR8DR11

DR12

DR6

DR7

DR3

DR14

DR1 DR1D3R9

DR15

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

c.甲苯1和甲苯4特征比值的*t*检验评价d.甲苯1和甲苯5特征比值的*t*检验评价

1.0

0.8

0.6

甲 苯 6

0.4

0.2

0.0

e

DR4

DR10DR8DR11

DR1

DR3

DR14

DR1D3R9

DR6

DR7 DR12

DR15

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

1.0

0.8

0.6

甲 苯 3

0.4

0.2

0.0

f

DR8

DDDRRR11401

DR1

DRD3R14

DDDRRR6193

DR7 DR12

DR15

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

e.甲苯1和甲苯6特征比值的*t*检验评价f.甲苯2和甲苯3特征比值的*t*检验评价

DR12

DR7DR6

DR8

DR10

DDRR141

DRD3R14

DDRR193

DR15

DR1

3.0 g

2.5

2.0

1.0

h

DDDDRRRR811401

DR12

DR6 DR7

DDRR314

DDRR193

DR1

DR15

0.8

0.6

甲 苯 5

1.5

甲 苯 4

1.0

0.5

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

0.4

0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

g.甲苯2和甲苯4特征比值的*t*检验评价h.甲苯2和甲苯5特征比值的*t*检验评价

1.0

0.8

0.6

甲 苯 6

0.4

0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

3.0

i

DDDDRRRR8**1**401

DR1

DDRR3 14

DDDRRR6193

DR7 DR12

DR15

2.5

2.0

甲 苯 4

1.5

1.0

0.5

0.0

j

DR12

DR7DR6

DR8

DR10

DDRR141

DDRR134

DDRR193

DR15

DR1

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯3

i.甲苯2和甲苯6特征比值的*t*检验评价j.甲苯3和甲苯4特征比值的*t*检验评价

1.0

0.8

1.0

k

DDRDDR8RR11041

DR12

DR6 DR7

DDRR134

DDRR193

DR1

DR15

0.8

l

DDRDDR8RR11041

DR1

DDRR134

DDDRRR6193

DR7 DR12

DR15

0.6

甲 苯 5

0.4

0.6

0.4

甲 苯 6

0.2 0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯3

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯3

k.甲苯3和甲苯5特征比值的*t*检验评价l.甲苯3和甲苯6特征比值的*t*检验评价

m

DRDD1RR014D1R8

DR12

DR6 DR7

DDRR314

DRD1DRR193

DR15

1.0 1.0

n

DRDD1RR014D1R8

DR1

DDRR314

DDRR139

DR6 DR7

DR12

DR15

0.8 0.8

0.6 0.6

甲 苯 5

甲 苯 6

0.4 0.4

0.2 0.2

0.0

0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0

甲苯4

0.0

0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0

甲苯4

m.甲苯4和甲苯5特征比值的*t*检验评价n.甲苯4和甲苯6特征比值的*t*检验评价

o

DDDDRRRR114801

DR1

DDRR134

DDRR193

DR6 DR7

DR12

DR15

1.0

0.8

0.6

甲 苯 6

0.4

0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯5

o.甲苯5和甲苯6特征比值的*t*检验评价

图3-5 不同厂家甲苯的诊断比值*t*检验评价（CL=95%）

Fig. 3-5 *t*-Tests of diagnostic ratios of toluene from different manufacturers

根据表3-3中列出的6个甲苯样品特征比值的平均值以及根据公式（4）计算的正负误差棒，选取95%的置信度，分别绘制2个甲苯样品的诊断比值*t*检验评价，结果见图3-5。从图a上可以看出，甲苯1与甲苯2所有诊断比值散点的误差棒均

未跨过*y*＝*x*拟合线，根据3.2.3中的评价标准，说明甲苯1和甲苯2两个样品不满足一致标准，需要取置信度为98%时进一步的评价。图b中所有点的*x*和*y*误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线，判断为甲苯1与甲苯3样品不一致。甲苯1与甲苯4所考察的13个特征比值指标误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图c），判断为两个样品不满足一致标准。甲苯1与甲苯5所考察的13个特征比值指标误差棒均未跨过 *y*

＝*x*拟合线（图d）。甲苯1与甲苯6所13个特征比值散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*

拟合线（图e）。甲苯2与甲苯3所考察的13个特征比值指标中，除了DR1、DR3、

DR6、DR7、DR9、DR12、DR13和DR14，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图f），不满足两个样品一致性标准，也需要取置信度为98%时进一步的评价。甲苯2与甲苯4所考察的13个特征比值指标中，除了DR3，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图g）。甲苯2与甲苯5所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR15，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图h）。甲苯2与甲苯6所考察的13个特征比值散点的误差棒均跨过*y*＝*x*拟合线（图i），判断为不一致。甲苯3与甲苯4所考察的13个特征比值指标中，除了DR3，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图j）。甲苯3与甲苯5所考察的13个特征比值指标中，除了DR3，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图k）。甲苯3与甲苯6所考察的13个特征比值指标中，除DR1、DR3、DR6、DR7、DR9、

DR12和DR13，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图l）。甲苯4与甲苯5所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR14，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图m）。甲苯4与甲苯6所考察的13个特征比值指标中，除了DR3，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图n）。甲苯5与甲苯6所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR15，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图o）。

经过对5个厂家6个甲苯标准品的特征信息差异性进行初探索研究，置信度为95%时，在所考察的诊断比值指标中未出现诊断比值散点的误差棒同时跨过 *y*

＝*x*完全拟合线，不满足两种样品一致标准，需取置信度为98%，进一步进行相关性评价。同样对于只有部分诊断比值指标散点误差棒跨过*y*＝*x*直线的样品，也需要进一步相关性评价。

#### 4.3.2 置信度为98%时*t*检验

a

DR4

DR10DR8DR11

DR1

DR3

DR14

DR13DR9

DR6

DR7 DR12

DR15

1.0 1.0

b

DR4

DR10DR8DR11

DR1

DR3

DR14

DR13DR9

DR6

DR7 DR12

DR15

0.8 0.8

0.6 0.6

甲 苯 2

甲 苯 3

0.4 0.4

0.2 0.2

0.0 0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

a.甲苯1和甲苯2特征比值的*t*检验评价b.甲苯1和甲苯3特征比值的*t*检验评价

3.0

2.5

1.0

2.0

1.5

甲 苯 4

0.8

0.6

甲 苯 5

0.4

1.0

0.5

0.0

c

DR12

DR4

DR7

DR6 DR8

DR10 DR14

DR11

DR3

DR13DR9 DR1 DR15

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

0.2

0.0

d

DR4

DR10DR8DR11

DR12

DR7

DR6

DR3

DR14

DR1 DR13DR9

DR15

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

c.甲苯1和甲苯4特征比值的*t*检验评价d.甲苯1和甲苯5特征比值的*t*检验评价

e

DR4

DR10DR8DR11

DR1

DR3

DR14

DR13DR9

DR6

DR7 DR12

DR15

1.0 1.0

f

DR8

DDDRRR11401

DR1

DDRR3 14

DDDRRR6193 DR7

DR12

DR15

0.8 0.8

0.6

甲 苯 6

0.4

0.6

0.4

甲 苯 3

0.2 0.2

0.0 0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯1

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

e.甲苯1和甲苯6特征比值的*t*检验评价f.甲苯2和甲苯3特征比值的*t*检验评价

3.0

2.5

1.0

g

DR12

DR7DR6

DR8

DR10

DDRR141

DRD3R14

DDRR193

DR15

DR1

0.8

h

DDDDRRRR811401

DR12

DR6 DR7

DRD3R14

DDRR193

DR1

DR15

2.0

0.6

甲 苯 4

甲 苯 5

1.5

1.0

0.5

0.4

0.2

0.0

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

g.甲苯2和甲苯4特征比值的*t*检验评价h.甲苯2和甲苯5特征比值*t*检验评价

DDDDRRRR811401

DR1

DRD3R14

DDDRRR6193

DR7 DR12

DR15

i

1.0

3.0

j

DR12

DR7

DR6

DR8

DR10

DDRR141

DDRR134

DDRR193

DR15

DR1

2.5

0.8

0.6

甲 苯 6

0.4

0.2

0.0

2.0

1.5

甲 苯 4

1.0

0.5

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯3

i.甲苯2和甲苯6特征比值的*t*检验评价j.甲苯3和甲苯4特征比值的*t*检验评价

k

DDRDDR8RR11041

DR12

DR6 DR7

DDRR134

DDRR193

DR1

DR15

1.0 1.0

l

DDRDDR8RR11041

DR1

DDRR134

DDDRRR6193 DR7

DR12

DR15

0.8 0.8

0.6

甲 苯 5

甲 苯 6

0.6

0.4

0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯3

0.4

0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯3

k.甲苯3和甲苯5特征比值的*t*检验评价l.甲苯3和甲苯6特征比值的*t*检验评价

1.0

0.8

n

m

DRDD1RR014D1R8

DR12

DR6 DR7

DDRR314

DRD1DRR193

DR15

1.0

DRDD1RR014D1R8

DR1

DDRR314

DDRR139

DR6 DR7

DR12

DR15

0.8

0.6

甲 苯 5

0.4

0.6

0.4

甲 苯 6

0.2 0.2

0.0 0.0

0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0

甲苯4

0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0

甲苯4

m.甲苯4和甲苯5特征比值的*t*检验评价n.甲苯4和甲苯6特征比值的*t*检验评价

DDDDRRRR114801

DR1

DDRR134

DDRR193

DR6 DR7

DR12

DR15

o

1.0

0.8

0.6

甲 苯 6

0.4

0.2

0.0

0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

甲苯5

o.甲苯5和甲苯6特征比值的*t*检验评价

图3-6 不同厂家甲苯的诊断比值*t*检验评价（CL=98%）

Fig. 3-6 t-Tests of diagnostic ratios of toluene from different manufacturers

根据表3-3中列出的6个甲苯样品特征比值的平均值以及根据公式（4）计算的正负误差，选取98%的置信度，分别绘制2个甲苯样品的诊断比值*t*检验评价，

结果见图3-6。从图a可看出，甲苯1与甲苯2的13个特征比值散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线，根据3.2.3中的评价标准，则判断为两个甲苯样品不一致。同样，甲苯1与甲苯3的13个特征比值指标误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图b），则认为两样品不一致。甲苯1与甲苯4特征比值散点的误差棒只有DR14跨过*y*＝

*x*直线，绝大多数（12个）特征比值的误差棒均未跨过拟合线（图c），说明甲苯 1

和4不一致。甲苯1与甲苯5所考察的13个特征比值指标误差棒均未跨过*y*＝*x*

拟合线（图d），判断为两个甲苯样品不一致。甲苯1与甲苯6所研究的13个特征比值散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图e）。甲苯2与甲苯3所考察的13个特征比值指标中，大多数（8个）指标散点的误差棒跨过*y*＝*x*拟合线（图f），则认为两种样品不一致。甲苯2与甲苯4所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR14，其他指标的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图g）。甲苯2与甲苯5所考察的13个特征比值指标中，6个（DR3、DR4、DR9、DR13、DR14和DR15）指标散点的误差棒跨过*y*＝*x*拟合线（图h）。甲苯2与甲苯6所考察的13个特征比值指标散点的误差棒均跨过*y*＝*x*拟合线（图i）。甲苯3与甲苯4所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR14，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线

（图j）。甲苯3与甲苯5所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR14，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图k）。甲苯3与甲苯6所考察的13个特征比值指标中，8个指标散点的误差棒跨过*y*＝*x*拟合线（图l）。甲苯4与甲苯5所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR14，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图m）。甲苯4与甲苯6所考察的13个特征比值指标中，除了DR3，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图n）。甲苯5与甲苯6所考察的13个特征比值指标中，除了DR3和DR15，其他指标散点的误差棒均未跨过*y*＝*x*拟合线（图o）。

在置信度为98%时，在所考察诊断比值指标中未出现诊断比值的误差棒同时跨过*y*＝*x*完全拟合线，可进一步证实此类甲苯微量组分诊断比值不同来源甲苯中具有显著性差异。置信度为98%与95%相比，只有甲苯1与甲苯2，即烟台市双双化工有限公司与莱阳经济技术开发区精细化工厂（甲苯2）生产的甲苯，所考察的

13个特征比值指标中，DR9指标散点的误差棒跨过*y*＝*x*拟合线（图3-5a和3-6a）。可见，经过对5个厂家6个甲苯标准品的特征信息差异性进行初探索研究，所筛

选的13个特征比值的指标可以在一定程度上反映不同厂家甲苯的差异性，均可作为进一步建立甲苯溯源鉴别标准方法的重点筛查指标。

## 5 甲苯的溯源流程

第一步：采用GC-MS对甲苯标准品进行三平行分析。获得甲苯微量组分的色谱图（计算各组分的含量），进一步获得甲苯中微量组分特征比值的诊断比值。

第二步：进行诊断比值评价筛选。在获得的诊断比值中分析精密度，采用满足稳定性，同时相对标准偏差低于5%的。

第三步：进行*t*检验。

甲苯中微量组分特征比值溯源流程见图3-7。

甲苯样品

微量组分的诊断比值评价/比较

甲苯中微量组分指纹特征

诊断比值是否一致

第一步

第二步

第三步

是

部分

部分

结论

GC-MS 分析

一致

基本一致

不能确定

不一致

否

## 6 结论

图3-7 甲苯溯源流程图

Fig. 3-7 Flow chart of traceability for tolunce

借鉴溢油来源鉴别技术的原理和技术，同时通过对燃料油与典型渤海原油指纹特征差异性的探索。实验通过对5个厂家6个甲苯样品的分析，利用其含微量

# 特征组分的稳定特征组分比值信息，通过对诊断比值的评价和*t* 检验，所筛选的

13个诊断比值的指标均可在一定程度上反映不同来源甲苯的差异性，可作为进一步建立甲苯溯源鉴别标准方法的重点筛查指标。初步建立了不同厂家甲苯-典型苯系物来源溯源技术。下一步需对海水中苯系物溯源方法进行深入研究，以便为沿海泄漏苯系物污染事故的责任追究时发挥作用。

总 结

苯系物是挥发性有机物中毒性最大、最重要、含量最高的一类物质，对人类健康以及环境的危害尤为严重。近年来随着海上运输船舶数量和运量的不断增加，直接影响海洋中各种化学品的含量及对海洋环境造成破坏，尤其是石油、化工品的危害最大。对沿海危险化学品的鉴别与溯源，将能够为应急措施及损害责任赔偿提供有效的依据。因此，开展沿海苯系物污染检测以及溯源技术的研究是必要的，也是我国急需的。本课题组重点建立了两种同时快速测定海水中微量苯系物的方法，并且对实际海水样品进行了监测。以典型苯系合物——甲苯为例开展了甲苯微量特征组分溯源的新技术的研究。主要结论归纳如下：

（1）本文采用顶空和固相微萃取两种富集技术，与GC-MS联用，分别建立了静态HS-GC/MS和HS-SPME-GC/MS联用分析海水中常见13种痕量苯系物的分析方法。该方法应用于实际样品测定，结果表明可用于海水中挥发性苯系物的测定。检测方法不需要前处理，灵敏度高，为海水中痕量的苯系物的检测提供了一种简单、快捷、环保的测定方法。

（2）以典型苯系物-甲苯为例初步建立了甲苯的溯源技术。本文详细介绍了基于甲苯中微量特征组分的特征比值的甲苯溯源技术的*t*检验法，包括方法原理、特征比值的评价及鉴别原则，并对所选的5个厂家6个甲苯样品的鉴别为例，筛选出了甲苯中微量特征组分诊断比值用于甲苯来源鉴别，说明了筛选出的甲苯中微量特征组分的特征比值在不同厂家甲苯的鉴别溯源应用的有效性。

苯系物的很多问题还需要更深入的探讨，本论文的工作对苯系物的研究还停留在较为初步的阶段，研究的广度和深度都有待加强，将来的工作可从以下方面：

（1）为了建立一套完整的沿海泄漏苯系物的快速测定技术，需进一步探索沉积物中苯系物的测定方法；

（2）仍需对更多厂家甲苯样品进行溯源实验，进一步扩大风化甲苯微量组分诊断比值数据库，同时对其他苯系物进行同样的分析研究，这有待进一步完善；

（3）实验室内模拟甲苯海上泄漏事故，探明甲苯在海洋环境中的微量特征组分的变化，有待以后进一步深入研究；

（4）将化学计量学方法（如*t*检验）更好地应用于甲苯样品特征谱图的分析，并对他们进行比较，找出更简单的甲苯特征图谱数字识别方法，并建立甲苯溯源数学模型。

参考文献

[1] 王小芳, 吴龙, 王菁等. 吹扫捕集与气相色谱-质谱联用法测定饮用水中苯系物. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(2): 174~175

[2] 李杰, 刘焕宏, 陈妍等. 气相色谱法测定C9重芳烃中连三甲苯的含量. 贵州化工, 2003, 28(2）: 35~37

[3] 王红卫, 侯晋, 陆彩霞. 气质联用仪的微分流技术测定混合芳烃中的三甲苯含量. 现代仪器, 2009, （1）: 66~67

[4] Esteve-Turrillas F A, Armenta S, Garrigues S, et al. Headspace–mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics. Anal Chim Acta, 2007, 587: 89~96

[5] 杨建涛, 朱琨, 马娟等. 土壤中苯系物在表面活性剂溶液中的解吸研究. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 620~623

[6] Atkinson T J. A review of the role of benzene metabolites and mechanisms in malignant transformation: Summative evidence for a lack of research in nonmyelogenous cancer types. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2009, (212): l~l0

[7] Henderson L, Brusick D, Ratpan F, et al. A review of the genotoxicity of ethylbenzene． Mutation Research-Reviews in Mutation Research. 2007, (635): 81~89

[8] Brief R S, Lynch J, Bernath T, et al. Benzene in the workplace. American Industrial Hygiene Association Journal, 1980, (41): 616~623

[9] Aksoy M. Malignancies Due to Occupational exposure to benzene． American Journal ofIndustrial Medicine, 1985, (7): 395~402

[10] Sax l N. Dangerous properties of industrial materials. New York: Van Nostrand Reinhold, 1975

[11] Óscar Ezquerro, Gustavo Ortiz, Begona Pons, et al. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. J Chromatogr A, 2004, 1035: 17~22

[12] Bruce E. Rittmann, Perry L, et al. 环境生物技术原理与应用. 文湘华, 王建龙等译, 清华大学出版社, 2005

[13] Carls M G, Rice S D. Abnormal development and growth reductions of Pollock theragra chalcogramma embryos exposed to water-soluble fractions of oil. Fish Bull., 1990, 88(1): 29~37

[14] 王淼, 胡本强, 辛万光等. 我国海洋环境污染的现状、成因与治理. 中国海洋大学学报（社会科学版）, 2006, (5): 1~6

[15] 赵进平. 发展海洋监测技术的思考与实践. 北京: 海洋出版社, 2005, 11

[16] 卓黎阳, 舒小平, 郑海涛等. 顶空进样气相色谱法分析溶剂型木器涂料中的苯系物. 上海涂料, 2007, 45(12): 35~38

[17] Fatta D, Michael C, Canna -Michaelidou S, et al. Pesticides, volatile and semivolatile organic compounds in the inland surface waters of Cyprus. Desalination, 2007, 215(1/3): 223~236

[18] 李义明. 散货码头化学品水污染危害性评估模式研究. 交通环保, 2002, 23(2): l1~14

[19] 水上交通事故凋布报告集(1995~1998)． 中华人民共和国海事局． 7~11

[20] 刘平建． 有毒液体物质运输与综合平安评估. 上海海运学院学报, 2001, 22(3): l 93~l 96

[21] 魏忠荣． 论公共危机预防机制建设一关于松花江11.13苯污染事件若干问题的思考． 法制与经济, 2006, 3: 73~74

[22] 梁希信． 松花江污染来袭渔业部门快速应对一黑龙江松花江硝基苯污染的渔业调查初步方案全面启动． 中国水产, 2005, （12）: 8

[23] 国家环境保护总局和国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准, GB3838-2002,《地表水环境质量标准》, 2002

[24] 国家技术监督局. 中华人民共和国国家标准, GB 8978-1996, 《污水综合排放标准》. 1996

[25] 中华人民共和国国家标准, GB/T 18883-2002,《室内空气质量标准》, 北京: 中国标准出版社, 2002

[26] 谢秀秀, 王黎瑾. 气相色谱顶空法测定天然水中苯系物. 广东化工, 2011, 38（3）: 245~246

[27] Bianchi F, Careri M, Marengo E, et al. Use of experimental design for the purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry determination of methyl tert. -butyl ether, tert. -butyl alcohol and BTEX in groundwater at trace level. Journal of Chromatography A, 2002, 975, 113-121

[28] 林伟桦, 吴鉴添. 顶空-气相色谱法同时测定饮用水中八种挥发性苯系物. 西南给排水, 2011, 33(2): 45~46

[29] Antonio Serrano, Mercedes Gallego, Manuel Silva. Enhancing Sensitivity in Headspace-Mass Spectrometric Determination of BTEX in Drinking Water. Anal. Chem., 2007, 79, 2997-3002

[30] 郑妹凤. 顶空自动进样毛细管柱气相色谱法同时测定饮用水中8种苯系物. 安徽预防医学杂志, 2010, 16(4): 298~300

[31] 邵昶铭. 顶空便携式气相色谱-质谱仪现场测定地表水中苯系物. 干旱环境监测, 2010, 24(1）: 5~8

[32] 张晓晖. 吹扫捕集气相色谱-质谱法测定地表水中苯系物. 安徽农业科学, 2009, 37（21）: 9843~9844

[33] 郑司伟. 浅谈气相色谱法测定废水中苯系物. 中国新技术新产品, 2011, （12）: 133~134

[34] Haroldo S. Dórea, JoséR. L. Bispo, Kennedy A. S. Aragão, et al. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. Microchemical Journal,

2007, 85, 234~238

[35] 白红妍, 韩彬, 陈军辉等. 静态顶空气相色谱-质谱联用法快速测定海水中13种苯系物. 色谱, 2012, 30(5): 474~479

[36] Bravo-Linares C M, Mudge S M, Loyola-Sepulveda R H. Occurrence of volatile organic compounds (VOCs) in Liverpool Bay, Irish Sea. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54, 1742~1753.

[37] 傅剑华, 艾星涛, 刘海生等. 吹扫捕集-气相色谱分析海水和沉积物中的苯、甲苯、乙苯及二甲苯. 2005, 33(12): 1753~1756

[38] Robert R. Matherson Jr. Science, 2002, 297 (5583): 976~979

[39] 李爽. 典型微环境空气中苯系物的污染特征及来源解析[学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2010

[40] 国家环境保护局. 中华人民共和国国家标准, GB/T 14677-93《,

乙烯的测定气相色谱法》, 1993

空气质量甲苯、二甲苯、苯

[41] 陆晓燕. 南京市城市空气中苯系物污染的观测分析与研究[学位论文]. 南京: 南京林业大学, 2006

[42] 张厚勇. 炼油废水中苯系物和多环芳烃的分布规律研究及环境风险评价[学位论文]. 济南: ft东大学, 2008

[43] 王俊奇, 史向阳, 张松伟等. 胶束电动毛细管色谱法测定海底表层沉积物中的苯系化合物. 岩矿测试, 2001, 20(1): 20~22

[44] 王树虎, 史向阳, 马万云等. 用胶束电动毛细管色谱法测定海洋沉积物中苯系物. 分析测试学报, 1999, 18(5): 5~8

[45] Zhang Z Y, Pawliszyn J. Headspace solid-phase microextraction. Anal Chem, 1993, 65: 1843~1852

[46] 中国环境监测总站. 固体废弃物试验分析评价手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 295~311

[47] Carolina Carrillo-Carri´on, Rafael Lucena, Soledad C´ardenas, et al. Liquid liquid extraction/headspace/gas chromatographic/mass spectrometric determination of benzene, toluene, ethylbenzene, (o-, m-and p-) xylene and styrene in olive oil using surfactant-coatedcarbon nanotubes as extractant. J Chromatogr A, 2007, 1171: 1~7

[48] Idoia Arambarri, Maitena Lasa, Rosa Garcia, et al. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid -phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. J Chromatogr A, 2004, 1033: 193~203

[49] Minoo D F Askari, Michael P Maskarinec, Stacy M Smith, et al. Effectiveness of purge -and-trap for measurement of volatile organic compounds in aged soils. Anal Chem, 1996, 68:

3431~3433

[50] Gan J Y, Papiernik S, Yates S R. Static Headspace and gas chromatographic analysis of fumigant residues in soil and water. J Agr Food Chem, 1998, 46: 986~990

[51]鲁炳闻， 韩春媚， 周友亚等. 土壤中苯系物的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究. 农

业环境科学学报, 2011, 29(4): 812~816

[52]吴宇锋，杨家凤，魏恩棋. 顶空气相色谱法测定土壤中的苯系物. 城市环境与城市生态, 2001, 14（6）：40~42

[53]孙华. 顶空气相色谱法测定土壤中挥发性有机物. 环境科学与管理, 2008, 33（6）：134~137

[54]张慧，韩春媚，张倩等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱测定方法. 环境科学研究, 2011, 24(4)：428~432

[55]沈燕峰，陈秋红，侯定远. 直接进水样气相色谱法及萃取法测定水中苯系物的比较研究. 中国环境监测, 1998, 14(1)：24~25

[56]中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国国家标准, GB/T 5750. 8-2006,《生活饮用水标准检验方法有机物指标》， 北京： 中国标准出版社, 2007

[57]郭威， 王少云．项空气相分析技术及其应用．食品与药品, 2007, 9(10)：47~50

[58] Russo M V, Campanella L. Static headspace analysis by GC-MS (in SIM mode) to determine the benzene in human tissues．Anal．Lett., 2001, 34(6): 883~891

[59]俞惟乐， 欧庆瑜．毛细管气相色谱和分离分析新技术．北京：科学出版社, 1999

[60]王永华，李立人，刘欣等. 顶空气相色谱法测定土壤或底泥中挥发性苯系物. 中国环境监测, 27(1)：17~20

[61]庄惠生，陈珠灵，王琼娥．水环境中苯系物测试．实验室研究与探索，2002，21(1)：47~60

[62]蒋文勇. 水中有机污染物的检测研究[学位论文]。 重庆：重庆大学, 2007

[63] Arthur C, Pawliszyn J. The Principle and Application of solid-phase Micro-Extraction (SPME) .

Anal Chem, 1990, 62: 2145~2148

[64]赵月朝，陈亚研. 吹脱-捕集气相色谱法分析水中挥发性有机物国外医学卫生学分册, 1994, 21(2)：90~93

[65]姚浔平，李继革，姚姗姗. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中苯系物研究. 中国卫生检验杂志，2010, 20（4）：742~743

[66]秦向东. 北京西南地区水体有毒有机污染物苯系物研究[学位论文]。北京：首都师范大学, 2002

[67] Pawliszyn J. Inexpensive Fluid Delivery System for Supereritical Fluid Extraction．Hrc-Journal of High Resolution Chromatography, 1990, (13): l 99~202

[68] Li S, Chen S, Zhu L, et al. Concentrations and risk assessment of selected monoaromatic

Hydrocarbons in buses and bus stations of Hangzhou, China．Science of the Total Environment, 2009, (407): 2004~2011

[69] Gorlo D, Zygmunt B, Dudek M, et al．Application of solid-phase microextraction to monitoring indoor air quafity. Fresenius J, Anal．Chem., 1999, 363(3): 696~699

[70] Namiesnik J, Gorlo D, Wolska L, et al．Analysis of selected gaseous organic micro-pollutants in air by means of solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry.

Calibration problems, Analusis, 1998, 26: 170~174

[71] Xia X R, Leidy R B．Preparation and Characterization of Porous Silica-Coated Multifibers for Solid-Phase Microextraction. Anal．Chem., 2001, 73(9): 2041~2047

[72]方瑞斌， 张维吴， 张琨玲. 新固相微萃取- 气相色谱法分析大气中芳烃物质，分析化学，

1998, 26(8)：1029~1032

[73] Xiong G H, Jacek A K, Pawliszyn J. Air sampling of aromatic hydrocarbons in the presence of ozone by solid-phase microextraction. J．Chromatogr．A, 2004, 1025(1): 57~62

[74] Vadoud H. Niri., James B. Mathers, Marcel, Musteata Stan Lem, et al. Monitoring BTEX and Aldehydes in Car Exhaust from a Gasoline Engine During the Use of Different Chemical Cleaners by Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography. Water Air Soil Pollut, 2009, 204, 205-213

[75] He Y. Determination of Residues of ARGOLD by HPLC in soil．Environ．Anal．Chem, 1997,

6(5): 27~35

[76] Psillakis E, Kalogerakis N. Application of solvent microextraction to the analysis of nitromatic explosives in water samples．Chromatogr. A, 2001, 907(2): 211~219

[77] Sarafraz-Yazdi A, Amiri A H, Es'haghi Z. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector. Chemosphere, 2008, 71,671~676.

[78]时永前， 张宗雁. 苯系物的气体检测管法与气相色谱法的对比试验. 职业与健康, 1996, 12

（3）:34~36

[79] 郑雪英. 苯系物测定方法的研究. ft西化工，2003, 23(2)：35~37

[80]吴昊，杨建军，钱立群. 紫外倒数分光光度法同时测定车间空气中的苯及苯系物. 中国公共卫生, 1996, 12（1）：28~30

[81]张营，李法云，范志平等. 气相色谱法测定水中苯系物气液平衡条件研究. 安徽农业科学, 2008, 36(6)：2174~2175

[82]莫礼峰，叶剑彪，曾雁玲等. 气相色谱法程序升温测定工作场所中的苯系物. 技术与方法，2011, 49（21）：21~22

[83]李中皓，李雪，王庆华等. 顶空-气质联用内标法检测印刷油墨中的苯及苯系物. 现代食品科技, 2011, 27（5）：587~590

[84]陈明，李少霞，姚敬等. 吹扫捕集-气质联用法测定涂料中的苯系物. 化学测定方法，2010, 20（12）：3232~3233

[85]王元有，梁峙. 热脱附-气相色谱/质谱联用测定室内空气中苯系物的方法探讨. 2007, 4(2)：61-64

[86] Nordtest, 1991. Oil spill identification, NT Chem 001, 2ed ED

[87]国家海洋局. 中华人民共和国国家标准，GB/T 21247-2007，《海面溢油鉴别系统规范》. 北京：中国标准出版社，2008

[88] Andrew B L, Karen Y O C, Suramya W, et al. Formation of hemoglobin and albumin adducts of benzene oxide in mouse, rat, and human blood, Chem. Res. Toxicol., 1998, 11(4): 302~310

[89]李萡， 李扬秋. 苯致血液、免疫毒性及T细胞受体分析在接苯人群中的应用. 国外医学：

卫生学分册, 2007, 34(3): 144~148

[90] Serrano A, Gallego M, Silva M. Enhancing sensitivity in headspace-mass spectrometric determination of BTEX in drinking water. Anal. Chem., 2007, 79(7): 2997~3002

[91] Theis A L, Waldack A J, Hansen S M, et at. Headspace solvent microextraction. Anal. Chem., 2001, 73(23): 5651~5654

[92]金钰. 捕集阱顶空-气相色谱法测定水中低浓度苯系物. 分析化学, 2008, 36(11)： 1567

~1570

[93]马慧莲，张海军，田玉增等. 新型水蒸气顶空富集装置在饮用水中痕量挥发性有机物非目标筛查中的应用. 色谱, 2011, 29(9)：912~914

[94]魏恩棋，李利荣，王艳丽等. 顶空-固相微萃取-气相色谱法测定水体中痕量苯系物. 城市环境与城市生态, 2010, 23(3)：41~47

[95]张雪娜，叶长文，邹更等. 基于基质修饰的多次顶空固相微萃取-气相色谱法检测酒精饮料中的氨基甲酸乙酯. 色谱, 2011, 29(8)：701~705

[96] Ma J P, Xiao R H, Li J H, et al. Headspace solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the determination of aldehydes in algae by gas chromatography-mass spectrometry. J. Sep. Sci., 2011, 34(12): 1477~1483

[97]毛跟年， 许牡丹， 黄建文. 环境中有毒有害物质与分析检测. 北京： 化学工业出版社, 2004

[98]齐文启， 孙宗光. 痕量有机污染物的监测. 北京： 化学工业出版社, 2002

[99]陈艳彬. 十四种卤代烃和六种苯系物的顶空气相色谱检测方法研究[学位论文]。兰州：甘肃农业大学, 2009

[100]饶竹， 李松， 佟柏龄. 顶空气相色谱法测定地层水中的苯系物. 岩矿测试, 2004, 23（2）：

97~101

[101]汤桦，雷根虎，李鹏等. 顶空气相色谱法测定秦龙苦素中的残留溶剂. 色谱. 2003, 21 (2)：178 ~180

[102]张伟亚，李英，刘丽等. 顶空进样气质联用法测定涂料中12 中卤代烃和苯系物. 分析化学. 2003, 31(2)：212~216

[103] EPA. METHOD 5030C Purge-and-trap for Aqueous Samples

[104]陈秀宏，肖剑，陈华. 顶空法测定汽液平衡影响因素的研究. 化学工程师, 2005, 123(12)：16~21

[105] Li X, Chen J M, Du L C．Analysis of chloro-and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography.

Chromatography A, 2007, 1140(1-2): 21~28

[106] Vas G, Vekey K. Solid-phase Microextraction: A Powerful Sample Preparation Tool Prior to Mass Spectrometric Analysis. J Mass spectrom, 2004, 39(3): 233~ 254.

[107] Ursula Telgheder. Malwin Malinowski. Maik A. Jochmann. Determination of volatile organic compounds by solid-phase microextraction-gas chromatography -differential mobility spectrometry. Int. J Mobil. Spec. 2009, 12: 123~130

[108] Mir A F, Amir A M. Determination of BTEX inWater Samples with an SPME Hollow Fiber Coated Copper Wire. Chromatographia, 2008, 68(5/6): 443~446.

[109] Nallanthigal S C, Amadeo R. Fernandez-Alba. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. Trends in Analytical Chemistry, 2012, 32: 60~75.

[110]王爽. 沱江沉积物-水界面苯、甲苯和硝基苯的环境污染化学研究[学位论文]。 成都理工

大学, 2008

[111]童宏胜，姚超英. 不同动力公交流动微环境苯系物（BTEX）的浓度水平及健康风险. 环境化学, 2011, 30(2)：565~566

[112]张兰英. 环境样品前处理技术. 清华大学出版社, 2008

[113] Louch D, Motlagh S, Pawliszyn J. Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers, Anal. Chem., 1992, 64: 1187~1199

[114] Potter D W, Pawliszyn J. Detection of substituted benzene in water and gas chromatographyion trap mass spectrometry．Journal of Chromatography, 1992, 625(2): 247

~255

[115] Penalver A, Pocurul1 E, Borrull F, et a1. Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples．TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1999, 18(8): 557~568

[116] Wejnerowska G, Gaca J. Application of headspace solid-phase microextraction for determination of chloro-organic compounds in sewage samples．Toxicol Mech Methods, 2008, 18(6): 543~550

[117]张红. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水源水中24种VOCs. 化学分析计量, 2012, 21(5)：54~57

[118]白红妍，韩彬，郑立等. 燃料油与典型渤海原油指纹特征差异性初探. 理化检验-化学分册, 2013, 49（2）：1~7

[119]李俊飞，李景喜，陈军辉等. 甲苯中微量金属元素测定及特征分析. 分析测试学报, 2012, 31（2）：164~168

[120] Christensen J. H., Hansen A. B., Mortensen J., Tomasi G., and Andersen O., Integrated methodology for forensic oil spill identification, Environ. Sci. Technol.,2004, 38: 2912~2918

[121] Harris D C. Quantitative Chemical Analysis, 4th edition. 1995. New York, USA, W. H.

Freemantle and Company

[122] Faksness L G, Daling P S, and Hansen A B. CEN/BT/TF 120 Oil Spill Identification. Summary Report: Round Robin Test Series B. SINTEF report STE66 A 02038. 2002b

[123] Faksness L G, Weiss H and Daling P S. Revision of the Nordtest methodology for Oil Spill Identification-Technical report. SINTEF report STE66 A 01028. 2002a

[124] Faksness L G, Daling P S, Hansen A B. Round robin study-oil spill Identification. Environ. Forens., this issue (doi:10.1006, enfo. 2002. 0106). 2002d.

[125] Daling P S, Faksness L G, Hansen A B, et al. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting, Environ. Forensics, 2002, (3):263~278

附录-缩略词注释

BTEX: Benzene，Toluene，Ethylbenzene and Xylenes，苯系物VOCs: Volatile organic compounds，挥发性有机化学物GC: Gas chromatography，气相色谱法

GC-FID: Gas chromatography-flame ion detector，气相色谱-氢火焰离子化检测器TCD: Thermal conductivity detector，热导池检测器

ECD: electron-capture detector，电子捕获检测器

FPD: Flame photometric detector火焰光度检测器又叫硫磷检测器GC-MS: Gas chromatography-mass spectrum，气相色谱-质谱法SIM: Select in mode，选择离子模式

RSD: Relative standard deviation，相对标准偏差LLE: Liquid-liquid extraction，液-液萃取法

HS-GC: Headspace gas chromatography，顶空气相色谱P&T: Purge and trap extraction，吹扫-捕集法SPME: Solid phase micro-extraction，固相微萃取法SPE: Solid phase extraction，固相萃取法LPME: Liquid phase micro-extraction，液相微萃取LOD: Under limit of determination，最低检出限R: cCoefficient of correlation，相关系数PDMS: Polydimethylsiloxane，聚二甲基硅氧烷CL: Confidence level，置信度

DR: Diagnostic ratio，诊断比值

ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry，电感耦合等离子体质谱法

致 谢

三年的研究生学习生涯即将结束，在论文即将付梓之际，我对曾经帮助过我的各位老师、同学表示深深的谢意。

本论文是在上海海洋大学杨东方教授和国家海洋局第一海洋研究所韩彬老师悉心指导下完成的。从论文的选题、设计、实验的开展到论文的撰写，两位老师给予悉心的关心和指导，保证了实验的顺利进行和论文的撰写。感谢杨老师给了我走进上海海洋大学的机会，感谢他给我们提供了良好的科研平台。感谢三年来杨老师从学习、实验过程中的悉心教导及在思想和生活各方面提供的帮助，让我不断在错误中进步与成长。感谢韩老师让我在海洋局一所生态中心现代分析技术及重要标准化重点实验室学到做人做事的道理，感谢他近两年来对我的悉心指导！

感谢国家海洋局第一海洋研究所的王小如教授和黎先春教授，感谢你们为学生创造一流的科研条件，你们宽广博大的胸襟、诲人不倦的精神、宽厚谦逊的品质和平易近人的态度将终生激励着我，在此表示深深的谢意！

感谢上海海洋大学的程千千老师、朱琴老师，在我不在学校期间提供及时的信息，耐心地解答我的询问；感谢海洋局一所的郑立主任、陈军辉老师、殷月芬老师、杨佰娟老师、李景喜老师、包慧薪老师等，感谢你们在学习及生活过程中对我的大力支持和帮助，你们的关心让我铭记在心；感谢曹磊师姐、杨春如师姐、郭军辉师兄、苏燕师姐、宋秀霞师姐等三年来的支持和帮助；感谢435和437学习室的兄弟姐妹们：史倩师姐、张魁英师姐、韩冀师兄、周文俊师兄、陈晨、高国瑞、李俊飞、李林、岳燕、王志广、王伶俐师妹、张茹潭师弟、王春师妹、高丽洁师妹等；感谢学校的周婷婷、朱卫、丁凤玲，李卫星、武震、朱国利、冯龙等同学，感谢大家对我的支持和关心，是我和大家一起度过了令人难忘的三年硕士研究生时光，我会终生铭记和你们的友谊！

感谢我的家人！在漫漫求学路上，无论何时何地，你们都给予我学业上、精神上和生活上最大的支持和鼓励，对于你们的感激难以用笔墨表达，唯愿我学业的完成能令他们感到欣慰和骄傲！

最后感谢，评阅我论文的老师和答辩委员会的全体成员们，感谢你们在百忙中参加我的毕业论文答辩！

白红妍

2013年3 月

# 发表论文

1白红妍，韩彬，陈军辉等。静态顶空气相色谱-质谱联用法快速测定海水中13种苯系物[J]。色谱，2012, 30（5）：474~479。

2白红妍，韩彬，郑立等。桑沟湾水体中有机磷农药残留组成与分布[J]。岩矿测试，

2012，31(4)：632~637.

3白红妍，韩彬，郑立等。燃料油与典型渤海原油指纹特征差异性初探[J]。理化检验-化学分册，2013, 49（3）：260~265。

4白红妍，韩彬，孙丕喜等。桑沟湾水体中多氯联苯的时空分布特征[J]。环境化学，

2013，32(4):557~563.

5白红妍，韩彬，孙丕喜等。桑沟湾水体及沉积物中有机磷农残时空分布特征[J]。海洋科学，2013, 37（1）：56~63。

6白红妍，韩彬，孙丕喜等。桑沟湾水体中有机氯农残时空分布特征[J]。海岸工程，

2013，32(1)：73~81.

7白红妍，韩彬，徐亚岩等。桑沟湾经济贝类有机氯农药和多氯联苯残留水平及分布特征[J]。海洋科学（已接受）。