

水质—石油类和动植物油的测定—红外光度法

第一篇 红外分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中石油类和动植物油的红外分光光度法。

本方法适用于地面水、地下水、生活污水和工业废水中石油类和动植物油的测定。试料体积为 500mL，使用光程为 4cm 的比色皿时，方法的检出限为 0.1mg/L；试料体积为 5L，通过富集后，其检出限为 0.01mg/L。

2 定义

本方法采用下列定义。

2.1 石油类

在本方法规定的条件下，用四氯化碳萃取、不被硅酸镁吸附、并且在波数为 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 和 3030cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

注：当使用其它溶剂(如三氯三氟乙烷等)或吸附剂(如三氧化二铝 $5\text{\AA}$ 分子筛等)时，需进行测定值的校正。

2.2 动植物油

在本方法规定的条件下，用四氯化碳萃取，并且被硅酸镁吸附的物质。当萃取物中含有非动植物油的极性物质时，应在测试报告中加以说明。

3 原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质，测定总萃取物，然后将萃取液用硅酸镁吸附，经脱除动植物油等极性物质后，测定石油类。

总萃取物和石油类的含量均由波数分别为 2930cm^{-1} (CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动)、 2960cm^{-1} (CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动)和 3030cm^{-1} (芳香环中 C—H 键的伸缩振动)谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 进行计算。动植物油的含量按总萃取物与石油类含量之差计算。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 四氯化碳(CCl_4)：在 $2600\text{ cm}^{-1}\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 之间扫描，其吸光度应不超过 0.03 (1cm 比色皿、空气池作参比)。

注：四氯化碳有毒，操作时要谨慎小心，并在通风橱内进行。

4.2 硅酸镁(Magnesium Silicate)：60~100 目。取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内 500°C 加热 2h，在炉内冷却至 200°C 后，移入干燥器中冷至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据干燥硅酸镁的重量，按 6%(m/m)的比例加适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约 12h 后使用。

4.3 吸附柱：内径 10mm、长约 200mm 的玻璃层析柱。出口处填塞少量用萃取溶剂浸泡并凉干后的玻璃棉，将已处理好的硅酸镁(4.2)缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为 80 mm。

4.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：在高温炉内 300°C 加热 2h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，干燥器内保存。

4.5 氯化钠 (NaCl)。

4.6 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{g/mL}$ 。

4.7 盐酸溶液：1+5

4.8 氢氧化钠(NaOH)溶液：50g/L。

4.9 硫酸铝 [$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$] 溶液：130g/L。

4.10 正十六烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)。

4.11 老鲛烷(2, 6, 10, 14-四甲基十五烷)。

4.12 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)。

5 仪器和设备

5.1 仪器：红外分光光度计，能在 3400 cm^{-1} 至 2400 cm^{-1} 之间进行扫描操作，并配 1 cm 和 4 cm 带盖石英比色皿。

5.2 分液漏斗：1000mL，活塞上不得使用油性润滑剂。

5.3 容量瓶：50mL、100mL 和 1000mL。

5.4 玻璃砂芯漏斗：G—1 型 40mL。

5.5 采样瓶：玻璃瓶。

6 采样和样品保存

6.1 采样：油类物质要单独采样，不允许在实验室内再分样。采样时，应连同表层水一并采集，并在样品瓶上作一标记，用以确定样品体积。当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时，应避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下 20~50cm 处取样。当需要报告一段时间内油类物质的平均浓度时，应在规定的时间间隔分别采样而后分别测定。

6.2 样品保存：样品如不能在 24h 内测定，采样后应加盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，并于 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏保存。

7 操作步骤

7.1 萃取

7.1.1 直接萃取

将一定体积的水样全部倾入分液漏斗中，加盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，用 20mL 四氯化碳洗涤采样瓶后移入分液漏斗中，加约 20g 氯化钠，充分振荡 2min，并经常开启活塞排气。静置分层后，将萃取液经已放置约 10mm 厚度无水硫酸钠(4.4)的玻璃砂芯漏斗流入容量瓶内。用 20mL 四氯化碳重复萃取一次。取适量的四氯化碳洗涤玻璃砂芯漏斗，洗涤液一并流入容量瓶，加四氯化碳稀释至标线定容，并摇匀。

将萃取液分成两份，一份直接用于测定总萃取物，另一份经硅酸镁吸附后，用于测定石油类。

7.1.2 絮凝富集萃取

水样中石油类和动植物油含量较低时，采用絮凝富集萃取法。

往一定体积的水样中加 25mL 硫酸铝溶液(4.9)并搅匀，然后边搅拌边逐滴加入 25mL 氢氧化钠溶液(4.8)，待形成絮状沉淀后沉降 30min，虹吸法弃去上层清液，加适量的盐酸溶液(4.7)溶解沉淀，以下步骤按 7.1.1 进行。

7.2 吸附

取适量的萃取液(7.1)通过硅酸镁吸附柱(4.3)，弃去前约 5mL 的滤出液，余下部分接入玻璃瓶用于测定石油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。也可采用振荡吸附法，步骤见附录 A。

注：经硅酸镁吸附剂处理后，由极性分子构成的动植物油被吸附，而非极性的石油类不被吸附。某些非动植物的极性物质(如含有一C—O、—OH 基团的极性化学品等)同时也被吸附，当水样中明显含有此类物质时，可在测试报告中加以说明。

7.3 测定

7.3.1 样品测定

以四氯化碳作参比溶液，使用适当光程的比色皿，在 3400 cm^{-1} 至 2400 cm^{-1} 之间分别对萃取液(7.1)和硅酸镁吸附后滤出液(7.2)进行扫描，于 3300 cm^{-1} 至 2600 cm^{-1} 之间划一直线作基线，在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处分别测量萃取液(7.1)和硅酸镁吸附后滤出液(7.2)的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ，并分别计算总萃取物和石油类的含量，按总萃取物与石油类含量之差计算动植物油的含量。

7.3.2 校正系数测定

以四氯化碳为溶剂, 分别配制 100mg/L 正十六烷、100mg/L 姥鲛烷和 400mg/L 甲苯溶液。用四氯化碳作参比溶液, 使用 1cm 比色皿, 分别测量正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。

正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在上述波数处的吸光度均服从于通用式(1), 由此得出的联立方程式经求解后, 可分别得到相应的校正系数 X、Y、X 和 F。

$$c = X A_{2930} + Y A_{2960} + Z (A_{3030} - A_{2930}/F) \dots\dots\dots (1)$$

式中: c—萃取溶液中化合物的含量; mg/L;

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} —各对应波数下测得的吸光度;

X、Y、Z—与各种 C—H 键吸光度相对应的系数;

F—脂肪烃对芳香烃影响的校正因子, 即正十六烷在 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

对于正十六烷(H)和姥鲛烷(P), 由于其芳香烃含量为零,

即: $A_{3030} - A_{2930}/F = 0$, 则有:

$$F = A_{2930} (H) / A_{3030} (H) \dots\dots\dots (2)$$

$$c (H) = X A_{2930} (H) + Y A_{2960} (H) \dots\dots\dots (3)$$

$$c (P) = X A_{2930} (P) + Y A_{2960} (P) \dots\dots\dots (4)$$

由式(2)可得 F 值, 由式(3)和(4)可得 X 和 Y 值, 其中 c (H) 和 c (P) 分别为测定条件下正十六烷和姥鲛烷的浓度 (mg/L)。

对于甲苯(T), 则有:

$$c (T) = X A_{2930} (T) + Y A_{2960} (T) + Z [A_{3030} (T) - A_{2930} (T) / F] \dots\dots (5)$$

由式(5)可得 Z 值, 其中 c (T) 为测定条件下甲苯的浓度 (mg/L)。

可采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯, 以相同方法测定校正系数。两系列物质, 在同一仪器相同波数下的吸光度不一定完全一致, 但测得的校正系数变化不大。

7.3.3 校正系数检验

7.3.3.1 分别准确量取纯正十六烷、姥鲛烷和甲苯, 按 5: 3: 1 (V/V) 的比例配成混合烃。

使用时根据所需浓度, 准确称取适量的混合烃, 以四氯化碳为溶剂配成适当浓度范围 (如 5、40、80mg/L 等) 的混合烃系列溶液。

7.3.3.2 按 7.3.1 在 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处分别测量混合烃系列溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} , 按式(1)计算混合烃系列溶液的浓度, 并与配制值进行比较, 如混合烃系列溶液浓度测定值的回收率在 90%~110% 范围内, 则校正系数可采用, 否则应重新测定校正系数并检验, 直至符合条件为止。

采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯测定校正系数时, 用正十六烷、异辛烷和苯按 65: 25: 10 (V/V) 的比例配制混合烃, 然后按相同方法检验校正系数。

7.4 空白试验

以水代替试料, 加入与测定相同体积的试剂, 并使用相同光程的比色皿, 按 7.3.1 中有关步骤进行空白试验。

8 结果计算

8.1 总萃取物量

水样中总萃取物量 c_1 (mg/L) 按式(6)计算:

$$c_1 = [X \cdot A_{1,2930} + Y \cdot A_{1,2960} + Z (A_{1,3030} - \frac{A_{1,2930}}{F})] \cdot \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_w \cdot L} \dots\dots\dots (6)$$

式中: X、Y、Z、F—校正系数;

$A_{1,2930}$ 、 $A_{1,2960}$ 、 $A_{1,3030}$ —各对应波数下测得萃取液的吸光度;

V_0 —萃取溶剂定容体积, mL;
 V_w —水样体积; mL;
 D —萃取液稀释倍数;
 l —测定校正系数数时所用比色皿的光程, cm;
 L —测定水样时所用比色皿的光程, cm。

8.2 石油类含量

水样中石油类的含量 c_2 (mg/L) 按式(7)计算:

$$c_2 = [X \cdot A_{2,2930} + Y \cdot A_{2,2960} + Z (A_{2,3030} - \frac{A_{2,2930}}{F})] \cdot \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_w \cdot L} \dots\dots\dots(7)$$

式中: $A_{2,2930}$ 、 $A_{2,2960}$ 、 $A_{2,3030}$ —各对应波数下测得硅酸镁吸附后滤出液的吸光度; 其它符合意义同前。

8.3 动植物油含量

水样中动植物油的含量 c_3 (mg/L) 按式(8)计算:

$$c_3 = c_1 - c_2 \dots\dots\dots(8)$$

9 精密度和准确度

9.1 精密度

两个实验室测定石油类含量为 1.44~92.6mg/L 的炼油及石油化工废水, 相对标准偏差为 1.36%~9.04%。单个实验室测定石油类和动植物油含量分别为 0.43mg/L 和 2.17mg/L 的城市生活污水, 相对标准偏差分别为 14.6%和 7.80%; 测定石油类和动植物油含量分别为 4.35mg/L 和 19.3mg/L 的食品工业废水, 相对标准偏差分别为 8.50%和 1.07%。

9.2 准确度

单个实验室测定 100~300mg/L 的炼油厂污油, 回收率 72~88%; 测定 100~300mg/L 的成品油, 回收率 75~95%; 测定 80~320mg/L 的混合烃, 回收率为 95~101%; 测定石油类含量为 50.0mg/L 的人工水样, 当动植物油(猪油、牛油、豆油和芝麻油)的加标量为 30.2~43.0mg/L 时, 回收率为 94%~107%。

第二篇 非分散红外光度法

10 范围

本方法规定了测定水中石油类和动植物油的非分散红外光度法。

本方法适用于地面水、地下水、生活污水和工业废水中石油类和动植物油的测定。水样体积为 0.5~5L 时, 测定范围为 0.02~1000mg/L。

当水样中含有大量芳烃及其衍生物时, 需和红外分光光度法进行对比试验。

11 定义

同 2。

12 原理

本方法利用油类物质的甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2$)在近红外区(2930cm^{-1} 或 $3.4\mu\text{m}$)的特征吸收进行测定。

13 试剂和材料

除非另有说明, 分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂蒸馏水或同等纯度的水。

13.1 标准油: 污染源油(受污染地点水样的溶剂萃取物); 或将正十六烷、异辛烷和苯按 65: 25: 10 (V/V) 的比例配制。

13.2 标准油贮备液, 1000mg/L; 准确称取标准油(13.1), 溶于适量的四氯化碳中, 移入 100mL 容量瓶, 用四氯化碳稀释至标线。

13.3 标准油使用液: 根据测定范围的要求, 取适量的标准油贮备液(13.2), 用四氯化碳稀释成所需浓度。

13.4 其它试剂和材料同 4.1~4.9。

14 仪器和设备

14.1 仪器

红外分光光度计：能在 3200cm^{-1} 至 2700cm^{-1} 之间进行扫描操作，并配适当光程的带盖石英比色皿。

非分散红外测油仪：能在 $3.4\mu\text{m}$ 的近红外区进行操作、测定。

14.2 其它仪器和设备同 5.2~5.5。

15 采样和样品保存

同 6。

16 操作步骤

16.1 萃取

同 7.1。

16.2 吸附

同 7.2。

16.3 测定

16.3.1 红外分光光度计

以四氯化碳作参比溶液，使用适当光程的比色皿从 3200cm^{-1} 至 2700cm^{-1} 分别对标准油使用液、萃取液(7.1)和硅酸镁吸附后滤出液(7.2)进行扫描，在扫描区域内划一直线作基线，测量在 2930cm^{-1} 处的最大吸收峰值，并用此吸光度减去该点基线的吸光度。以标准油使用液的吸光度为纵坐标、浓度为横坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上分别查得萃取液(7.1)和硅酸镁吸附后滤出液(7.2)中总萃取物和石油类的含量，按总萃取物与石油类含量之差计算动植物油的含量。

16.3.2 非分散红外测油仪

按仪器规定调整和校正仪器，根据仪器的测量步骤，分别测定萃取液(7.1)和硅酸镁吸附后的滤出液(7.2)中总萃取物和石油类的含量，按总萃取物与石油类含量之差计算动植物油的含量。

17 结果计算

17.1 总萃取物量

水样中总萃取物量 c_1 (mg/L) 按式(9)计算：

$$c_1 = \frac{c_t \cdot V_0 \cdot D}{V_w} \dots\dots\dots (9)$$

式中： c_1 —萃取溶剂中总萃取物量，mg/L；

V_0 —萃取溶剂定容体积，mL；

V_w —水样体积，mL；

D —萃取液稀释倍数。

17.2 石油类含量

水样中石油类的含量 c_2 (mg/L) 按式(10)计算：

$$c_2 = \frac{c_h \cdot V_0 \cdot D}{V_w} \dots\dots\dots (10)$$

式中： c_h —硅酸镁吸附后滤出液中石油类含量，mg/L；

其它符号意义同前。

17.3 动植物油含量

水样中动植物油的含量 c_3 (mg/L) 按式(11)计算：

$$C_3 = C_1 - C_2 \dots\dots\dots (11)$$

18 精密度和准确度

七个实验室对石油类含量为 6.3~101.6mg/L 的七个统一样品进行测定，方法的精密度试验结果见下表。

样品序号	实验室数目	删除实验室数目	测定平均值 mg/L	重复性标准偏差 mg/L	重复性相对标准偏差 mg/L	再现性标准偏差 mg/L	再现性相对标准偏差 mg/L
1	7	0	6.13	0.156	2.54	1.50	24.5
2	7	1	15.1	0.222	1.47	0.236	1.56
3	7	1	26.6	0.654	2.46	2.50	9.40
4	7	0	42.3	0.338	0.80	3.55	8.39
5	7	0	57.5	0.542	0.94	5.14	8.94
6	7	2	79.2	1.19	1.50	1.87	2.36
7	7	1	101.6	1.61	1.58	8.93	8.79

单个实验室测定 3~20mg/L 的混合烃，平均回收率为 93%。

19 参考文献

GB/T 16488-1996。

附录 A 振荡吸附法

A1 使用条件

振荡吸附法只适合在与过柱吸附法测得的结果基本一致的条件下采用。振荡吸附法适合大批量样品的测量。

A2 步骤

A2.1 称取 3g 硅酸镁吸附剂(4.2)，倒入 50mL 磨口三角瓶。加约 30mL 萃取液(7.1)，密塞。将三角瓶置于康氏振荡器上，以不小于 200 次/min 的速度连接振荡 20min。

A2.2 将振荡吸附后的萃取液经玻璃砂芯漏斗过滤，滤出液接入玻璃瓶内用于测定石油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。