

红外光谱法在污染源异常排放调查中的应用

戴勇光, 苏美云, 朱海梅

(中石化茂名分公司 化工分部, 广东 茂名 525021)

中图分类号: O 433. 4

文献标识码: C

文章编号: 1006-2009(2007)04-0051-03

中石化茂名乙烯公司各装置工业废水、清净废水通过 12#线、1#线排入净化水车间处理后排海。在正常情况下, 净化水车间 12#线、1#线入口处水质油的测定结果分别为 $< 200 \text{ mg/L}$ 和 7 mg/L 。当水质油测定结果异常时, 预示装置存在非正常排放, 建立各装置原料、产品、特征污染因子谱图与现场废水谱图对比, 可判断油污的来源。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

PE-spectrum one 红外分光光度计 (扫描范围: $4\,000 \text{ cm}^{-1} \sim 450 \text{ cm}^{-1}$); 四氯化碳。

1.2 实验原理

特征污染物在红外谱图中有不同的出峰范围。如: $4\,000 \text{ cm}^{-1} \sim 2\,500 \text{ cm}^{-1}$ X-H 伸缩振动区, 其中 X 可以是 O、N、C 或 S 等原子; O-H 基的伸缩振动出现在 $3\,650 \text{ cm}^{-1} \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 它可以作为判断醇类、酚类和有机酸类的重要依据; 不饱和的 C-H 伸缩振动出现在 $3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 以上, 以此可判别化合物中是否含有不饱和的 C-H 键; 苯环的 C-H 键伸缩振动出现在 $3\,030 \text{ cm}^{-1}$ 附近, 谱带比较尖锐。

$1\,900 \text{ cm}^{-1} \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 为双键伸缩振动区, 该区域主要包括 3 种伸缩振动: C=O 伸缩振动出现在 $1\,900 \text{ cm}^{-1} \sim 1\,650 \text{ cm}^{-1}$, 是红外光谱中特征且最强的吸收, 以此很容易判断酮类、醛类、酸类、酯类和酸酐等有机化合物; 酸酐的羰基吸收带由于振动耦合而呈现双峰; $900 \text{ cm}^{-1} \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 区域的某些吸收峰可用来确认化合物的顺反构型^[1]。

1.3 建立谱图库

1.3.1 原料、产品谱图库

将各装置使用的各种燃油、原油、液体产品进行红外扫描, 建立标准谱图库, 乙烯公司常用的几种油类红外标准谱图见图 1-图 5。

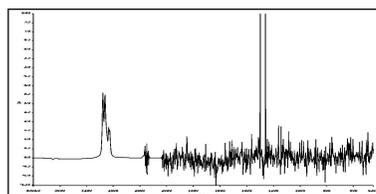


图 1 石脑油红外谱图

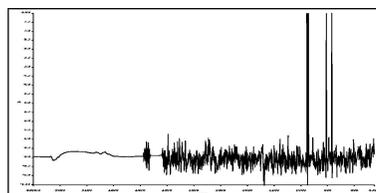


图 2 急冷油红外谱图

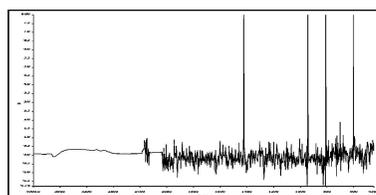


图 3 重质燃油红外谱图

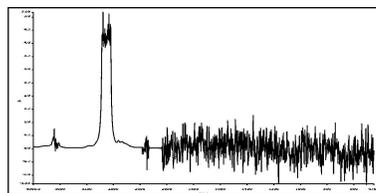


图 4 液压油红外谱图

1.3.2 各装置外排废水谱图库

将各装置清净废水、生产废水按照《石油类和

收稿日期: 2006-10-11; 修订日期: 2007-04-10

作者简介: 戴勇光 (1971-), 男, 广东茂名人, 工程师, 大学, 从事环境监测管理工作。

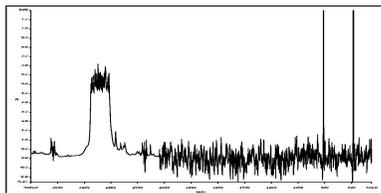


图 5 加氢尾油红外谱图

动植物油测定 红外分光光度法》(GB/T 19488-1996) 预处理, 再进行全波段 ($4\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 450\ \text{cm}^{-1}$) 扫描, 建立谱图库。以加氢(裂解)、乙二醇车间、芳烃、苯乙烯车间清净废水为例的谱图见图 6-图 9

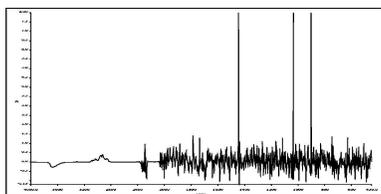


图 6 加氢(裂解)清净废水红外谱图

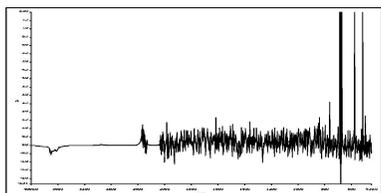


图 7 乙二醇车间清净废水红外谱图

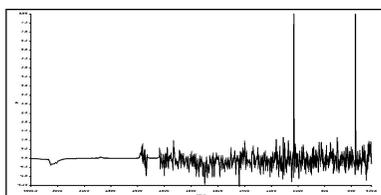


图 8 芳烃车间清净废水红外谱图

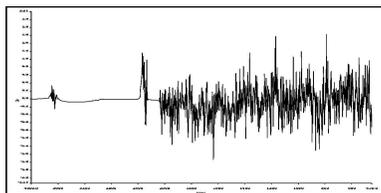


图 9 苯乙烯车间清净废水红外谱图

1.4 定性分析(谱图对照)

(1) 对事故现场水质进行谱图扫描, 将谱图特征峰出峰位置、峰形与所建立的标准谱图库对照, 确定使用物料中含有有机基团成分的装置。

(2) 对排查出的装置外排废水作进一步对照, 根据谱图相似、重叠程度缩小排查范围。

1.5 定量分析(特征峰吸光度比对)

根据特征峰面积和特征峰吸光值比较进行判断, 若特征峰面积和特征峰吸光值相近, 则表示特征组分质量也接近^[2]。2006 年 4 月 30 日在净化水车间 11#线进水口有一层油污, 为此对 11#线进水质进行红外扫描, 见图 10

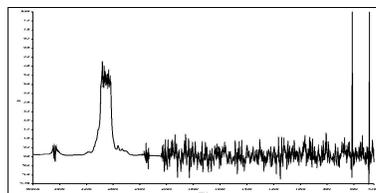


图 10 11#线进水红外谱图全图

根据谱图在 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现最大峰值, 判断有大量不饱和物质存在, 另外, 根据标准谱图库和全厂需使用不饱和物质的车间, 估计异常排污可能来自芳烃车间, 或储运车间和加氢(裂解)车间, 采集 3 个车间废水红外扫描, 主要扫描特征(最大)峰形区, 以 $4\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 为范围, 所得谱图与 11#进水水质谱图比较, 见图 11-图 14

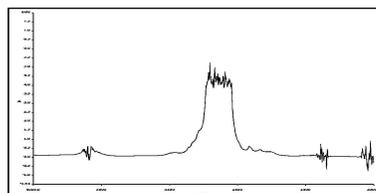


图 11 11#线进水红外谱图局部

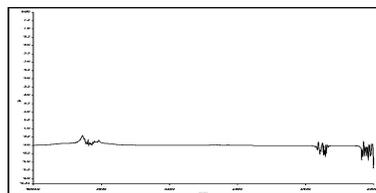


图 12 芳烃车间清净废水红外谱图局部

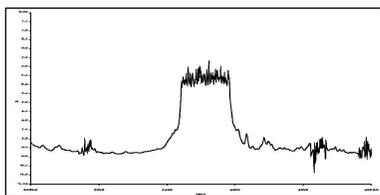


图 13 储运车间清净废水红外谱图局部

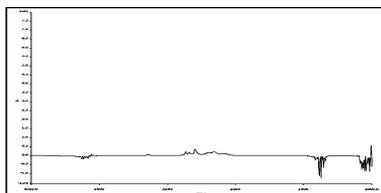


图 14 加氢(裂解)车间清净废水红外谱图局部

从峰形可以看出储运车间的谱图和 1#线进
水水质谱图很接近。为进一步确认,对谱图进行细
部观察(主要考虑最大峰形区 $3\ 200\ \text{cm}^{-1} \sim$
 $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$),见图 15 图 16

最大峰形吸收峰总面积计算和各吸收峰吸光值
统计^[3](因出峰很多,仅以前 4 个为例)结果见表 1。

由表 1 可见,1#线进水口与储运车间废水最
大峰形的吸收峰总面积和各吸收峰吸光值很相近,
而与芳烃车间、加氢(裂解)车间差别很大,表明储
运车间所排废水的特征组分含量与发现油污的净
化水车间 11#线进水口相近。通过定性和定量分
析,可以判断储运车间发生了泄漏,经过查找,原因
是 XX 罐泄露,证明判断是正确的。

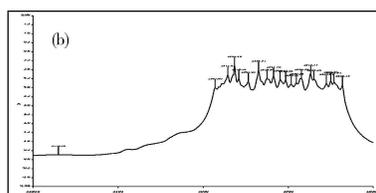
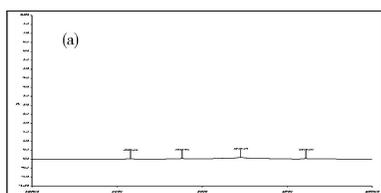


图 15 芳烃车间清净废水 (a)和 1#线进水口 (b)红外谱图局部

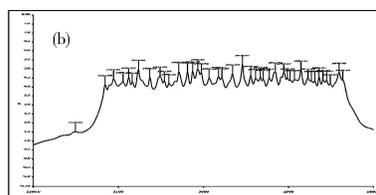
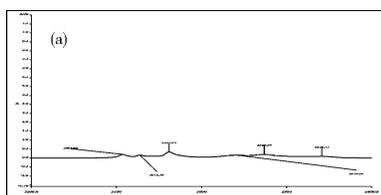


图 16 加氢(裂解)车间清净废水 (a)和储运车间清净废水 (b)红外谱图局部

表 1 特征峰吸光值和谱图波数范围

采样点	吸收峰总面积 A / cm^{-1}	谱图波数 δ / cm^{-1}	吸光值				谱图波数 δ / cm^{-1}			
			4 13	4 44	4 46	4 27	3 115	3 105	3 087	3 083
11#线进水口	935.467	3 200~2 800	4 13	4 44	4 46	4 27	3 115	3 105	3 087	3 083
储运车间	1 191.869 1	3 200~2 800	4 49	5.11	3 98	4 66	3 115	3 087	2 985	2 971
芳烃车间	6.759 3	3 200~2 800	0 01	0.03	0 08	0 03	3 084	3 023	2 954	2 878
加氢(裂解)车间	6.939 9	3 200~2 800	0 20	0.17	0 34	0 16	3 091	3 069	3 037	2 960

2 结论

红外光谱法能够快速圈定发生污染车间的范
围,通过谱图的计算比较,较准确地确定发生污染
的车间装置,可以用于化工厂有机污染源调查;该
方法的使用必须建立在完善的谱图库基础上,准确
度依赖积累谱图的情况和对谱图的解析能力;对无
机物、金属离子等红外光谱不吸收的物质不能用此
法进行污染调查。

[参考文献]

- [1] 边归国. 傅里叶变换红外光谱法在环境监测中的应用进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2004 16(1): 10-12.
- [2] 黄一石. 仪器分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [3] 华东化工学院分析化学教研组. 分析化学 [M]. 北京: 文艺教育出版社, 1989.

本栏目责任编辑 张启萍 薛光璞