

水中石油类和动植物油类测定标准的探讨

王盈

(北京市延庆县环境保护监测站,北京 102100)

摘要:对水中油类测定的新旧标准——《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012)和《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(GB/T 16488-1996)作比较,前者的内容中增加了总油的定义,修改了干燥剂的处理条件、样品体积的测量方法及萃取条件和萃取液脱水方式,删除了絮凝富集萃取的内容。试验证明,改进后的方法降低了检出限和空白干扰,样品体积测量更加准确。

关键词:石油类;动植物油类;红外分光光度法;水质

中图分类号:O657.33 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2013)04-0061-03

Comparative Analysis Between Old and New Standards of Determination of Petroleum Oil and Animal and Plant Oil

WANG Ying

(Yanqing Environmental Protection Monitoring Station, Beijing 102100, China)

Abstract: Water quality-Determination of petroleum oils and animal and plant oils-Infrared spectrophotometry (HJ 637-2012) called new standard revised in 2012 and replaced GB/T 16488-1996. In new standard, total oil is defined. Processing conditions of desiccant are changed. Measurement method of sample volume and extraction conditions and extract dehydration are different. With flocculation concentration extraction deleted, the test will be simple and easy to operate. The results of the analysis show that the sample volume measurement is convenient and accurate. The detection limit was below 0.5 mg/L and reduced the interference to the blank test.

Key words: Petroleum oils; Animal and plant oils; Infrared spectrophotometry; Water quality

环境水体中石油类和动植物油类的污染主要来自工业废水和生活污水,是引起水质变化的原因之一,也是反映水质变化的综合指标^[1]。测定水体中油类的含量,一般采用红外分光光度法。2012年6月1日实施的《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012)(以下简称《新标准》)相对于《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(GB/T 16488-1996)(以下简称《原标准》),改进了部分操作步骤,今对新旧标准的内容作对比分析。

1 增加了总油的定义

《新标准》对总油的定义为:总油(total oil)^[2]是指在标准规定的条件下,能够被四氯化碳萃取且在波数为 $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 030\text{ cm}^{-1}$ 全

部或部分谱带处有特征吸收的物质,主要包括石油类和动植物油类。《新标准》中所定义的总油其实是《原标准》中提到的总萃取物,两者的本质相同。

2 修改了无水硫酸钠和硅酸镁的处理条件

《新标准》将无水硫酸钠的处理温度从 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,处理时间从2 h增加到4 h;硅酸镁的处理温度从 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,处理时间从2 h增加到4 h。通过对无水硫酸钠和硅酸镁处理条件的改变,彻底去除试剂中吸附的有机物,以降低对空白的干扰^[3]。

将四氯化碳^[4]分别经过按《原标准》和《新标

收稿日期:2012-07-17;修订日期:2013-06-20

作者简介:王盈(1987—),女,北京人,助理工程师,本科,从事环境监测工作。

准》条件制备的无水硫酸钠和硅酸镁试剂^[5],在 2 800 cm⁻¹ ~ 3 100 cm⁻¹ 之间扫描,测量吸光值。在试验过程中发现,用玻璃砂芯漏斗过滤经硅酸镁吸附的四氯化碳效果不理想,有少量硅酸镁粉末流入滤液中,建议使用较小滤孔的玻璃砂芯漏斗,该试验使用的是 G-3 型玻璃砂芯漏斗。试验结果

表明,改变处理条件,对空白干扰的降低程度不明显,见表 1。

在《<水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法>(征求意见稿)编制说明》(以下简称《编制说明》)中,并未改变无水硫酸钠和硅酸镁的处理条件,与《新标准》的描述不一致。

表 1 两种处理条件对四氯化碳吸光值的影响

Table 1 The influence on carbon tetrachloride by two kinds of treatment methods

标准	吸光值						平均值	降幅/%	
《原标准》 ^①	0.047	0.028	0.035	0.034	0.029	0.026	0.036	0.034	8.8
《新标准》 ^①	0.033	0.031	0.042	0.026	0.028	0.030	0.025	0.031	
《原标准》 ^②	0.083	0.089	0.098	0.078	0.065	0.075	0.071	0.080	11.2
《新标准》 ^②	0.072	0.074	0.058	0.078	0.073	0.069	0.073	0.071	

①经无水硫酸钠;②先经无水硫酸钠,再经硅酸镁。

3 修改了样品体积的测量方法

《新标准》中规定,将萃取完的上层水相全部转移至量筒中,量取样品体积。《原标准》是在采样瓶上做一标记,用以确定样品体积。油类的测定是对全部样品分析,测定前不能用量筒量取体积,《原标准》的体积测量方法存在较大的人为误差,而《新标准》的测量方法更为准确,且简便易行。

在《编制说明》中,建议样品采集后用硫酸代替盐酸酸化样品,与《新标准》的描述不一致。

4 修改了样品的萃取条件和萃取液脱水方式

4.1 萃取条件

《新标准》将萃取次数由 2 次改为 1 次,25 mL 萃取液不再定容,将振荡时间延长 1 min。虽然多

次萃取的萃取率高于 1 次萃取,但多次萃取后再定容至一定体积,会影响萃取物的实际浓度测定。延长萃取时间,可以提高萃取效率。

为了考察萃取条件变化对试验的影响,分别按《新标准》和《原标准》萃取相同的含油水样。《新标准》方法为:用 50 mL 四氯化碳洗涤采样瓶后转移至分液漏斗中,萃取 1 次,振荡 3 min。《原标准》方法为:用 20 mL 四氯化碳洗涤采样瓶后转移至分液漏斗中,萃取 2 次,振荡 2 min,定容至 50 mL。

试验结果见表 2。采用两种萃取条件对相同水样总油测定值的相对偏差为 3.9% ~ 8.4%,且随着总油质量浓度增加,相对偏差逐渐降低。参照油类测定的相对偏差范围^[2],可以判断两种萃取条件无明显差别。

表 2 两种萃取条件对总油测定值的影响

Table 2 The influence on total oil content by two kinds of extraction methods

水样	标准	水样体积 V/mL	吸光值	总油质量浓度 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	相对偏差/%
1	《新标准》	51	1.335	0.71	8.4
	《原标准》	48	1.109	0.60	
2	《新标准》	52	6.889	5.70	4.9
	《原标准》	49	7.075	6.29	
3	《新标准》	48	16.859	15.9	3.9
	《原标准》	50	16.216	14.7	

4.2 萃取液脱水方式

《新标准》中规定,将有机相转移至加入 3 g 无水硫酸钠的具塞磨口锥形瓶中,摇动数次,如果无水硫酸钠全部结晶成块,则需要补加无水硫酸钠。而《原标准》是将萃取液经铺有 10 mm 厚度无水硫

酸钠的玻璃砂芯漏斗流入容量瓶中。虽然两种方法均能脱去有机相中的水,但是《原标准》的脱水方式较适合清洁地表水,一旦有机相浑浊,含水量高,则可能影响脱水效果。《新标准》的脱水方法简便有效,试验者即可判断有机相是否脱水完全。

5 删除了絮凝富集萃取的内容

《原标准》中规定,当水样中石油类和动植物油类的含量较低时,采用絮凝富集萃取法^[6]。主要是因为该标准的方法检出限为 0.1 mg/L,不能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002)^[7]中 I ~ III 类水体的监测要求(石油类质量浓度 ≤ 0.05 mg/L)。

《新标准》的方法检出限低于 0.05 mg/L,满足监测要求。当样品体积为 1 000 mL,萃取液体积为 25 mL,使用 4 cm 比色皿时,检出限为 0.01 mg/L;当样品体积为 500 mL,萃取液体积为 50 mL,使用 4 cm 比色皿时,检出限为 0.04 mg/L^[2]。

按照《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定的检出限计算公式 $D.L = 4.6 \times \delta$ ^[1],验证《新标准》的方法检出限。式中,D.L 为检出限; δ 为空白平行测定(批内)的标准偏差(重复测定 20 次以上)^[1]。

取实验室纯水 1 000 mL,平行测定 21 次,标准偏差为 0.003 8 mg/L,计算检出限为 0.02 mg/L,虽高于《新标准》中的检出限(0.01 mg/L),但能满足地表水的监测要求。

取实验室纯水 500 mL,平行测定 21 次,标准偏差为 0.010 9 mg/L,计算检出限为 0.05 mg/L,高于《新标准》中的检出限(0.04 mg/L)。

试验得到的检出限均高于《新标准》中的检出限,原因是采用的计算方法不同。在《编制说明》

中采用的检出限计算方法是针对被测物浓度大于 0 的样品测定,而非空白样品。建议采用空白加标样测定,或改用其他检出限计算方法。

6 结语

水中石油类和动植物油类测定的《新标准》改进了操作步骤,样品体积测量更加方便、准确,同时降低了油类测定的检出限,减少了对空白的干扰。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社 2002.

[2] 环境保护部. HJ 637 - 2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2012.

[3] 陆燕宁, 杨丽莉. 红外光度法测定水中石油类的质量保证和质量控制探讨[J]. 中国环境监测 2012 28(1): 96 - 97.

[4] 马春梅. 红外测油仪所用四氯化碳的快速精制[J]. 环境监测管理与技术 2003 15(2): 37.

[5] 程丹. 红外分光光度法测定水中油类物质吸附方法的比较[J]. 环境监测管理与技术 2007 19(3): 54 - 55.

[6] 国家环境保护局. GB/T 16488 - 1996 水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 1996.

[7] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2002.

本栏责任编辑 李文峻 陈宝琳 姚朝英

(上接第 47 页)

续表

稀释倍数	20			100		
	1	2	3	1	2	3
F	0	△	0	0	×	△
小组平均正解率	$a = 11 \quad b = 2 \quad c = 5$ $M1 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.65$			$a = 7 \quad b = 1 \quad c = 10$ $M2 = (1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c) / n = 0.41$		
臭气浓度 Y				31		

3 结语

在臭气浓度的分析过程中引入“无法辨别”选项,可以使分析结果与现场的真实状况更加接近。根据标准限值确定臭气样品的稀释倍数,既能减轻嗅辨员的嗅觉疲劳,又能反映臭气浓度的真实范围。

[参考文献]

[1] 邱祖楠, 张贵刚, 卢燕. 三点比较式臭袋法测定污染源臭气的改进建议[J]. 环境监测管理与技术 2013 25(2): 54 - 56.

[2] 王玫. 三点比较式臭袋法测定环境中臭气浓度[J]. 环境监测管理与技术 2007 19(4): 54 - 55.

[3] 蔡云飞. 嗅觉适应对恶臭分析的影响初探[J]. 上海环境科学 2008 27(6): 267 - 269.