

• 监测技术 •

地表水中石油类红外法与紫外法测定结果的比对

温晓丹

(福建省环境监测中心站, 福建 福州 350003)

摘要: 进行了红外光度法与紫外分光光度法测定混合油样、闽江干流水样和内河水样中石油类的比对试验, 试验表明, 两法所测结果相差较大, 以红外法所得结果较符合水体实际情况, 提出了红外光度法测定时的注意事项。

关键词: 石油类; 红外光度法; 紫外分光光度法; 地表水

中图分类号: X 832 文献标识码: B 文章编号: 1006- 2009(2001) 05- 0031- 03

Comparison Between Infrared Spectrophotometry and Ultraviolet Spectrophotometry Used to Determine Petroleum Materials in Surface Water

WEN Xiaodan

(Fujian Environmental Monitoring Center, Fuzhou, Fujian 350003, China)

Abstract: Detection results were compared between infrared spectrophotometry and ultraviolet spectrophotometry used to determine petroleum materials in mixed oil samples, water samples in mainstream of the River of Minjiang and water samples of inland waterways. Research indicated that there had great difference between these two methods. Detection results from infrared spectrophotometry was more accurate. Important things in infrared spectrophotometry was discussed.

Key words: Petroleum materials; Infrared spectrophotometry; Ultraviolet spectrophotometry; Surface water

福建省对水中石油类的监测一直采用《水和废水监测分析方法(第3版)》中的紫外分光光度法^[1], 地表水监测以大港原油为油标, 波长为 225 nm。由于水中其他有机物, 如动植物油、胺类、有机酸类、醚类、酮类、酯类等, 在 225 nm 处均有吸收^[2], 所以紫外分光光度法所测得的结果应是水中能被石油醚萃取, 并在 225 nm 处有吸收峰的有机物总量, 而并非是水中石油类的真实含量, 致使石油类的测定结果偏高。1999 年在福建省 12 条主要水系 102 个水质监测断面中, 超过地表水 II 类标准的断面约为 20%, 其中 80% 超 III 类标准的断面都由石油类超标而造成, 与实际观察到的水质感官相差甚远。2000 年丰水期, 改用 GB/T 16488-1996《水质 石油类和动植物的测定 红外光度法》来测定地表水中石油类含量, 整个闽江流域(含交界断面) 57 个监测断面只有 2 个断面石油类超标。

为了合理地解释地表水监测断面中石油类大量超标的异常现象, 对闽江干流福州段、福州内河地表水进行了采样测定和实验室配制油标的测定;

比较了紫外分光光度法与红外光度法测定不同类型水样时的差异及相互间的相关关系, 提出了红外光度法测定石油类和动植物的注意事项。

1 实验及结果

1.1 仪器及试剂

JDS-100 红外测油仪; AVATAR-300 红外分光光度计, 美国; TU-1201 可见-紫外分光光度计。石油醚(60℃~90℃): 光谱纯, 在 225 nm 处透光率大于 80%; 四氯化碳: 经蒸馏或活性炭精制后, 在 3 030 cm^{-1} 、2 960 cm^{-1} 、2 930 cm^{-1} 处没有吸收峰; 硅藻土: 250℃烘烤 2 h, 冷后密封保存; 标准石油烃: V(正十六烷): V(异辛烷): V(苯) = 65: 25: 10; 大港油标: 用石油醚将大港原油配制成

收稿日期: 2001-04-23; 修订日期: 2001-05-25

基金项目: 福建省环保局“石油类监测方法比对研究”课题, 课题号: 99012 号

作者简介: 温晓丹(1965-), 女, 福建福鼎人, 工程师, 大学, 从事环境监测工作。

100 mg/L 溶液; 东海网油标(20-3), 国家海洋环境监测中心配制; 20[#] 柴油; 15[#] 机油。

1.2 实验室配制油样的测定

1.2.1 油样的配制

将 20[#] 柴油和 15[#] 机油等量混合后, 分别用石油醚和四氯化碳配制成 1 000 mg/L 贮备液。将大港原油用四氯化碳配制成 1 000 mg/L 贮备液。

1.2.2 紫外分光光度法与红外光度法的测定

将 20[#] 柴油和 15[#] 机油混合液的石油醚贮备液, 用石油醚稀释成 2 mg/L、4 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 和 50 mg/L 系列溶液, 在可见-紫外分光光度计 225 nm 处, 分别用大港油标和东海网油标(20-3)为标准, 进行测定, 结果见表 1。

表 1 配制油样紫外法测定结果 mg/L

配制油样浓度	2.00	4.00	10.0	20.0	50.0
大港油标	1.04	2.10	4.02	7.67	18.0
相对误差/%	48.0	46.5	59.8	61.6	64.0
东海网油标	1.18	2.92	6.08	12.1	29.2
相对误差/%	41.0	27.0	39.2	39.5	41.6

从表 1 可以看出, 用大港油标和东海网油标作标准, 绝大部分测定结果的相对误差都在 40% 以上, 只有一个结果为 27.0%, 整个误差较大。

将 20[#] 柴油和 15[#] 机油混合液及大港原油的四氯化碳贮备液, 分别用四氯化碳稀释成 2 mg/L、4 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L 等系列, 用标准石油烃为标准, 在红外分光光度计 3 030 cm⁻¹、2 960 cm⁻¹、2 930 cm⁻¹ 处测定吸光值, 进行计算, 结果见表 2。

表 2 配制油样红外法测定结果 mg/L

配制油样浓度	2.00	4.00	10.0	20.0	50.0	100.0
混合油	1.51	3.13	8.75	17.4	43.8	85.1
相对误差/%	24.5	21.8	12.5	13.0	12.4	14.9
大港原油	1.58	2.94	7.20	14.3	35.3	76.0
相对误差/%	21.0	26.5	28.0	28.5	29.4	24.0

从表 2 可见, 红外法测定结果的相对误差均在 30% 以下, 与配制油样浓度较为接近。

1.3 闽江干流地表水采样测定

1.3.1 外场采样

于 2000 年 2 月对闽江干流的竹岐、湾边、魁岐、闽安、官头 5 个断面进行采样。

1.3.2 水样测定

紫外法: 水样用石油醚萃取, 经无水硫酸钠脱水后, 在波长 225 nm 处, 分别以大港油标和东海

网油标(20-3)为标准, 测定水中石油类含量, 结果列于表 3。

表 3 紫外法测定结果 mg/L

断面	竹岐	湾边	魁岐	闽安	官头
大港油标	0.09	0.05	0.04	0.04	0.06
东海网油标	0.20	0.08	0.07	0.06	0.12

用 *t* 检验法对表 3 中数据进行统计检验, 表明用两种不同油标测定, 其结果之间有显著性差异。

红外法: 用四氯化碳萃取, 经无水硫酸钠脱水后, 以标准石油烃为标准, 测定在 3 030 cm⁻¹、2 960 cm⁻¹、2 930 cm⁻¹ 处的吸光值, 计算水中石油类含量, 结果列于表 4。

表 4 红外法测定结果 mg/L

断面	竹岐	湾边	魁岐	闽安	官头
红外测油仪	0.07	0.02	0.04	0.01	0.02
红外光度计	0.08	0.03	0.03	0.01	0.02

以红外光度计测值为基准。

从表 4 可以看出, 用红外法的不同仪器测定水中石油类含量, 结果比较接近, 相对误差不超过 12%。

1.4 福州市内河地表水采样测定

1.4.1 外场采样

于 2000 年 5 月对福州市内河的晋安河、树兜河、龙峰河进行采样。

1.4.2 水样测定

紫外法: 同 1.3.2, 结果列于表 5。

表 5 紫外法测定结果 mg/L

断面	晋安 1	晋安 2	龙峰 1	龙峰 2	树兜 1	树兜 2
大港油标	0.04	0.05	0.08	0.11	0.13	0.08
东海网油标	0.11	0.15	0.20	0.31	0.37	0.24

用紫外法测定, 不同油标所得结果相差较大, 一般在 2 倍左右。

红外法: 水样用四氯化碳萃取, 经无水硫酸钠脱水, 测定其含油量。再将四氯化碳萃取物通过硅藻土吸附柱, 除去动植物油, 以标准石油烃为标准, 测定在 3 030 cm⁻¹、2 960 cm⁻¹、2 930 cm⁻¹ 处的吸光值, 计算水中石油类含量, 结果列于表 6。

表 6 表明, 水样经四氯化碳萃取测得的为水中油类总量, 通过硅藻土柱测得的为水中石油类含量, 两者之差为水中动植物油含量。从表 6 中显然可知, 内河地表水油类物质中, 石油类含量占总油类量的 15% 左右。

表 6 红外法测定结果 mg/L

断面	晋安 1	晋安 2	龙峰 1	龙峰 2	树兜 1	树兜 2
CCl ₄ 萃取	0.184	0.161	0.259	0.270	0.313	0.280
过硅土柱	0.028	0.024	0.039	0.040	0.047	0.042
两者之差	0.156	0.137	0.220	0.230	0.266	0.238
石油占总油/%	15.2	14.9	15.1	14.8	15.0	15.0

2 讨论

2.1 配制油样紫外法与红外法的对比

配制油样主要组分是 20[#] 柴油和 15[#] 机油, 其中 85% 以上成分是烷烃类。紫外法主要测定共轭体系(如芳烃类)的物质在紫外波段的吸收。从表 1 可以看出, 测定结果与实际配制油样浓度相差较大, 最大的相对误差为 64%, 并且采用不同的油标所测得的结果亦不同。红外法主要在 2 930 cm⁻¹ 和 2 960 cm⁻¹ 光谱带吸收。从表 2 可知, 红外法测定结果相对误差小于 30%, 与实际值相近, 较能反映水中石油类的实际状况。

2.2 地表水中石油类红外法与紫外法的对比

福建省大多数环境监测站, 用紫外法测定地表水中石油类时, 均以大港油标作标准, 测定波长为 225 nm; 红外法一般用 JDS-100 测油仪。现将紫外法以大港油标为标准, 与红外测油仪测定地表水中石油类的测定值进行对比, 结果表明紫外法测定结果比红外法偏高 100%~200%, 也就是说, 紫外法测得结果比红外法测得结果约高 1~2 倍。

表 7 食用调和油及石油烃红外法测定结果

样品	石油烃		调和油		石油烃		调和油		石油烃		调和油	
	石油烃	调和油	石油烃	调和油								
未经吸附柱	100	100	80	80	60	60	40	40	20	20		
经过吸附柱	99.2	0.36	79.4	0.32	59.6	0.21	39.5	0.18	19.7	0.11		

3.5 萃取剂使用量

实验表明, 当四氯化碳与水样比为 1:40 时, 1 次萃取回收率便可达到 95% 以上^[3], 即 500 mL 水样用 20 mL 四氯化碳萃取 1 次, 基本上能达到要求。若是清洁地表水, 用 10 mL 四氯化碳萃取 1 次, 亦能满足要求。

3.6 标准曲线的配制

目前统一用 V(正十六烷): V(异辛烷): V(苯) = 65:25:10 为标准溶液。因正十六烷熔点为 18.17 °C, 故从冰箱中取出的储备液, 要在 20 °C 以上室温处回暖, 以免正十六烷在玻璃壁上析出, 使标准值偏低。

因地表水中油类含量较低, 故标准曲线的配制

3 红外光度法测定石油类的注意事项

3.1 采样瓶的准备

500 mL 或 1 000 mL 玻璃采样瓶必需洗涤干净, 洗净后于 110 °C 烘箱内烘干 1 h~2 h。严禁使用洗衣粉和洗涤剂。

3.2 萃取剂四氯化碳的精制与保存

新购置的四氯化碳杂质含量较高, 在 2 960 cm⁻¹、2 930 cm⁻¹ 处有较大的吸收峰干扰测定, 故需纯化处理, 通常用蒸馏法或活性炭柱法。根据经验, 四氯化碳经活性炭(经 250 °C 活化)柱处理后, 在 3 030 cm⁻¹、2 960 cm⁻¹、2 930 cm⁻¹ 处没有吸收峰, 基本能满足测试要求。四氯化碳是一种常用有机溶剂, 烃类化合物极易溶解其中, 所以四氯化碳的精制、保存较困难, 一般现精制现用, 不宜贮存。

3.3 器皿检查

所用器皿要经检查是否受到油污染, 即用纯化的四氯化碳荡洗所用器皿, 然后检查荡洗液在 3 030 cm⁻¹、2 960 cm⁻¹ 和 2 930 cm⁻¹ 处有无吸收峰, 以无吸收峰为合格。否则需继续清洗, 直到合格为止。器皿需专用。

3.4 吸附剂的选择

根据 GB/T 16488-1996《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》, 测定水中石油类和动植物油时, 用硅酸镁作吸附剂。但因硅酸镁很贵, 且不易购得, 今试用硅藻土(经 250 °C 活化 2 h)代替硅酸镁, 吸附效果同样令人满意, 结果见表 7。

浓度也相应要低, 一般按 2 mg/L、4 mg/L、8 mg/L 和 16 mg/L 系列配制。污染源监测, 废水中油类含量较高, 标准曲线的配制浓度也要高, 一般按 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 和 40 mg/L 系列配制。

[参考文献]

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 372.
- [2] 黄君礼. 紫外吸收光谱法及其应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992. 715.
- [3] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌, 等. 水和废水监测分析方法指南[M]. 下册, 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 428.