

搅拌萃取－红外分光光度法测定污水中石油类

孙娟¹, 俞美香², 朱蕾¹, 邱展辰¹, 柏松¹
(1. 南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘 要:以四氯化碳为萃取溶剂, 自动搅拌萃取污水样品中的总油, 有机相经硅酸镁吸附脱除极性物质后, 选择红外分光光度法测定其中的石油类, 方法检出限为 0.024 mg/L; 对实际水样进行 4 个质量浓度水平的加标回收试验, 回收率在 88.0% ~ 108% 之间, 6 次测定的相对标准偏差为 2.9% ~ 6.1%, 满足污水中石油类的测试要求。

关键词:搅拌式萃取; 污水; 红外分光光度法; 石油类

中图分类号: O657.32; X832 文献标志码: B 文章编号: 1674-6732(2015)04-0031-03

Determination of Petroleum Oil in Sewage by Coupling Stirring Extraction with Infrared Spectrophotometry

SUN Juan¹, YU Mei-xiang², ZHU Lei¹, QIU Zhan-chen¹, BAI Song¹
(1. Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The total oil in sewage samples were completely extracted by carbon tetrachloride when the frequency and time of stirring extraction had been accurately controlled by an automatic agitator. Then the polar substances in the organic phase were completely adsorbed and removed by magnesium silicate adsorbent. The petroleum oil was accurately determined by infrared spectrophotometry. The method detection limit was 0.018 mg/L. The recoveries of the target compounds ranged from 88.0% to 108% and the relative standard deviations were between 2.9% and 6.1%. This method could meet the requirements for the determination of petroleum oil in sewage.

Key words: Stirring extraction; Sewage; Infrared spectrophotometry; Petroleum oil

石油类物质是各种烃类的混合物, 石油烃以碳氢键牢固结合, 进入环境水体后影响水体的复氧过程, 危害水生物的生活和有机污染物的好氧降解, 导致水环境恶化。国家环保部已将石油类列为水污染物排放总量控制的重要指标之一^[1], 并对其排放限值作了明确规定^[2-4]。

石油类的分析方法有重量法、紫外分光光度法和红外分光光度法, 其中四氯化碳溶剂振荡萃取－红外分光光度法^[5]的标准溶液易获得、灵敏度高, 被广泛使用。环境监测分析过程中发现突发泄油事故中的污水, 炼油、钢铁冶金和炼焦化工生产企业排放的污水样品在振荡萃取前处理过程中易产生浑浊、乳化、凝结等现象, 破坏液液分配平衡, 造成层析分离困难, 影响后续的比色分析。采用四氯化碳萃取, 经硅酸镁吸附、脱水分离后采用红外分光光度法测定石油类, 比较自动搅拌、振荡 2 种萃

取方式的提取效果, 进一步研究前处理过程中水样 pH 值条件、溶剂用量的控制, 脱水、吸附方法的改进 2 方面重点内容, 通过实际水样试验确定污水样品石油类测定的萃取条件。

1 实验部分

1.1 实验原理

以四氯化碳为萃取溶剂, 自动机械搅拌充分混合、萃取污水中的总油, 萃取相经硅酸镁吸附去除极性物质后, 红外分光光度法测定石油类。利用石油类含量与 2 930 cm⁻¹ (CH₂ 基团中 C—H 键的伸缩振动)、2 960 cm⁻¹ (CH₃ 基团中 C—H 键的伸缩振动)、3 030 cm⁻¹ (芳香烃中 C—H 键的伸缩振

收稿日期: 2015-03-19; 修订日期: 2015-06-02
作者简介: 孙娟 (1983—), 女, 工程师, 本科, 从事环境监测理化分析。

动)谱带的吸光度响应存在稳定的复合关系进行准确定量。

1.2 仪器与试剂

仪器:自动搅拌萃取仪:ET3200B 型,上海欧陆科仪有限公司;瓶口分液器:Ceramus 10-60 mL 型,德国赫施曼(Hirschmann)公司;马弗炉:P330 型,德国纳博热(Nabertherm)公司;红外分光光度计:F2000-I 型,吉林欧伊尔环保科技发展有限公司;超纯水机:Milli-Q Reference 型,美国密理博(Millipore)公司。

试剂:石油类标准物质:四氯化碳中石油类,1 000 mg/L,国家环保部标准物质研究所;超纯水:25 ℃下电阻率为 18.2 MΩ·cm,即用即制;盐酸: $\rho=1.19\text{ g/mL}$,优级纯,南京化学试剂厂;四氯化碳:在波数 2 800~3 100 cm^{-1} 之间扫描不出现锐峰,其吸光度响应值不超过 0.12(4 cm 比色皿、空气池作参比)^[6],南京化学试剂厂;无水硫酸钠:适量硫酸钠于陶瓷蒸发皿中 550 ℃条件下干燥 4 h,冷却到 200 ℃后转至磨口玻璃瓶中,贮存于干燥器内,国药集团化学试剂有限公司;硅酸镁:层析专用,60~100 目,适量硅酸镁于陶瓷蒸发皿中 550 ℃条件下干燥 4 h,冷却到 200 ℃后转至磨口玻璃瓶中,贮存于干燥器内,使用前按 6% 质量比例加入超纯水充分振荡 1 min,活化 12 h 后使用,

国药集团化学试剂有限公司。

1.3 水样预处理

污水样品石油类测定的预处理包括酸化、萃取、净化 3 个步骤。具体操作是盐酸酸化水样至 pH 值<2,将一定体积的水样全部转移至分液漏斗中,量取 40 mL 四氯化碳溶剂分 2 次荡洗样品瓶后全部移入分液漏斗,固定于自动搅拌器上,搅拌转速为 800~1 200 r/min,搅拌时间为 2 min,静置分层 1 min。选取突发泄油事故中的污水、炼油、钢铁冶金和炼焦化工生产企业排放的污水 4 种代表性水样为研究对象,控制水样在 pH 值=7 和 pH 值<2 这 2 种条件下,依据国标法石油类的测定方法,采用 50 mL 有机溶剂、无水硫酸钠振荡 3 min 脱水后加入硅酸镁于旋转振荡器上振荡 20 min 净化的方法,与选择 40 mL 有机溶剂单次搅拌萃取,经无水硫酸钠、硅酸镁独立净化的方法预处理效果进行比较,对 4 种水样进行加标回收试验,运用红外分光光度法测定其中的石油类。根据样品石油类质量浓度水平依次加入标准量为 1.00、5.00、20.0 和 40.0 mg/L,统计测试结果(平行 3 次测定结果的均值),比较水样不同萃取条件试验中石油类加标回收率的变化,确定适用性最好的预处理条件,结果见表 1。

表 1 不同萃取条件下的石油类加标回收试验结果								
废水样品类别	pH 值	$\rho(\text{加标量})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	两次振荡-萃取(国标法)			单次搅拌-萃取		
			$\rho(\text{本底})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{加标后})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%	$\rho(\text{本底})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{加标后})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
泄油事故污水池	<2	40.0	40.7	79.4	96.8	41.2	81.9	102
	=7		38.3	70.1	79.5	39.6	73.0	83.5
炼油生产污水场	<2	20.0	14.7	32.8	90.5	15.9	35.1	96.0
	=7		11.3	26.2	74.5	14.5	30.3	79.0
钢铁冶金污水排口	<2	5.00	4.11	8.32	84.2	4.80	9.49	93.8
	=7		3.09	6.83	74.8	3.42	7.33	78.2
炼焦化工污水排口	<2	1.00	0.94	1.87	93.0	0.97	1.88	91.0
	=7		0.53	1.23	70.0	0.61	1.39	78.0

由表 1 可见,pH 值<2 时,选择 40 mL 溶剂单次自动搅拌萃取吸附净化的前处理条件下,4 种代表性水样石油类加标回收试验结果更佳,在加标量分别为 1.00、5.00、20.0 和 40.0 mg/L 4 种浓度水平范围内,加标回收率为 91.0%~102%,满足污水石油类测定准确度的质量控制要求。水样酸性条件下萃取可有效消除皂化反应带来的负干扰;单

次自动搅拌萃取缩短了萃取时间、降低了水样乳化几率,提高吸附净化效率,降低溶剂挥发损耗带来的偏差。

1.4 仪器分析过程

开机预热:红外光源稳定运行 $\geq 30\text{ min}$ 。
通风系统:打开通风电源,观察风量变化,确定正常运行。

试剂空白:将四氯化碳溶剂置于洁净的40 mm 比色皿(同一批四氯化碳为参比),测定空白,要求石油类含量≤0.01 mg/L。

全程序空白:量取超纯水 500 mL,按照 1.3 中方法进行萃取、吸附和净化后测定,要求石油类含量≤0.024 mg/L。

带标校正:分别配制 1.0、10.0 和 100 mg/L 的石油类标准溶液并进行测定,质量浓度为 1.0 mg/L的要求实测值与理论值的相对误差≤10.0%,其他 2 个质量浓度水平要求相对误差≤5.0%。

样品测定:按照质量浓度由低到高的顺序依次测定,高浓度样品测试后,需要用试剂空白进行回

测至满足要求。

废弃物处置:石油类分析过程中的脱脂棉、滤纸、废弃四氯化碳均统一回收,委托有资质部门进行处置。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线^[7]与方法检出限

分别移取质量浓度为 1 000 mg/L 的石油类标准溶液 0.025、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.50 和 5.00 mL 于 50.00 mL 容量瓶中,用四氯化碳定容至标线,混匀得到石油类标准系列(0.025 ~ 0.25 mL用微量注射器量取),按照样品质量浓度由低到高顺序依次测试,结果见表 2。

表 2 校准曲线绘制结果								
项目	标准系列							
体积/mL	0.025	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00
$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0	50.0	100
响应值/($mg \cdot L^{-1}$)	0.51	1.06	2.03	5.04	10.2	20.4	50.8	102
校准曲线	$Y = 1.02 X - 0.015$							
相关性	$r = 0.999\ 9$							

由表 2 可见,质量浓度在 0.50 ~ 100 mg/L 范围内方法线性良好,相关性达 0.999 0 以上,仪器准确性、稳定性条件良好,满足分析测试要求。

准确移取质量浓度为 1 000 mg/L 的石油类标准溶液 20 μ L 于 500 mL 超纯水中,经酸化、萃取、净化前处理后转移至 100 mL 容量瓶中,用四氯化碳定容至标线,混匀后得到质量浓度为 0.20 mg/L 的石油类低浓度空白加标样品,统计平行 10 次测定结果的标准偏差 *S* 为 0.008 5 mg/L,按照 MDL

$= t_{(0.99,n-1)} \times S$ 计算方法检出限^[8],查表得 $n = 10$ 时, $t_{(0.99,n-1)} = 2.821$,方法检出限为 0.024 mg/L,满足国标方法检出限 0.04 mg/L^[9]的要求。

2.2 准确度与精密度

以 4 种含石油类不同质量浓度水平的污水样品作为研究对象,按照 1.3 中确定的水样酸化、自动搅拌四氯化碳萃取、净化前处理方法和 1.4 中的仪器分析过程进行试验,结果见表 3。

表 3 污水样品的精密度与准确度试验结果										
水样类别		水样平行 6 次测定结果/($mg \cdot L^{-1}$)						平均值/ ($mg \cdot L^{-1}$)	RSD /%	回收率 范围/%
		1	2	3	4	5	6			
泄油事故污水池	本底	40.2	42.3	40.8	39.6	41.4	42.7	41.2	2.9	94.8 ~ 107
	加标 40.0 mg/L	81.2	85.2	79.1	77.5	83.7	84.9	81.9	3.9	
炼油生产污水场	本底	14.8	15.4	16.9	16.4	16.1	15.8	15.9	4.7	88.5 ~ 108
	加标 20.0 mg/L	36.4	36.7	35.2	34.1	34.3	33.9	35.1	3.5	
钢铁冶金污水排口	本底	4.95	4.66	4.62	4.94	4.98	4.65	4.80	3.6	90.0 ~ 107
	加标 5.00 mg/L	9.67	9.21	9.96	9.44	9.51	9.16	9.49	3.1	
炼焦化工污水排口	本底	1.05	0.90	0.94	0.93	0.98	1.03	0.97	6.1	88.0 ~ 106
	加标 1.00 mg/L	1.93	1.78	1.83	1.99	1.86	1.91	1.88	4.0	

由表 3 可见,废水样品平行 6 次测定结果的相对标准偏差为 2.9% ~ 6.1%,质量浓度在 1.00 ~ 40.0 mg/L 之间的 4 种石油类加标回收结果在

88.0% ~ 108% 之间,方法的重现性和准确度均能

(下转第 46 页)

衰减量比一般情况下的线性衰减量低,这可能是由于本次监测断面设在试车线靠车辆段内一侧,外侧部分柱子等阻挡物对噪声存在一定的反射作用;而随着距离的增加,在离试车线较远处的衰减量比一般情况下的线性衰减量高,主要是随着距离的增加,监测点两侧的围网、柱子、围墙等建筑物的阻挡,对噪声起到很好的衰减作用。

监测结果表明,在距离试车线 30 m 处,噪声值为 64.6 ~ 65.6 dB,平均值为 65.1 dB,接近《声环境质量标准》(GB 3096 - 2008)昼间 3 类标准值。

6 结论

(1)地铁车辆段试车线采用碎石道床形式,钢筋混凝土轨枕,车辆行驶速度约为 36 km/h,噪声源强 $L_{eq}A$ 约为 73 dB 左右,试车中噪声最大值约为 83 dB;

(2)车辆段内试车线由于受到柱子、建筑物墙体等的阻挡,其噪声源的传播并不完全遵循一般的线性递减规律,在距声源 30 m 范围内,距声源越近,衰减量越小,距声源越远,衰减量越大。

(上接第 33 页)

满足实际污水样品中石油类的测试要求。

分别购置 205 946(26.4 ± 1.3)、205 944(45.0 ± 2.6)和 205 947(90.2 ± 4.2) mg/L 3 个质量浓度水平的有证标准物质进行同步带标分析,测试结果分别为 26.9、44.2 和 92.3 mg/L,相对误差为 -1.8% ~ 2.3%,满足准确度质控要求。

3 结语

红外分光光度法测定污水中的石油类的方法具有很好的适用性,在石油类含量为 0.50 ~ 100 mg/L 时线性良好,方法检出限达到 0.024 mg/L;质量浓度在 0.97 ~ 41.2 mg/L 之间含石油类的实际样品平行 6 次测定结果的 RSD 为 2.9% ~ 6.1%,石油类标准物质加标量在 1.00 ~ 40.0 mg/L 之间的回收率为 88.0% ~ 108%;26.4 ~ 90.2 mg/L 3 种质量浓度水平的有证标准样品测试结果均合格,相对误差为 -1.8% ~ 2.3%。该法线性范围宽、灵敏度高、准确度和重现性好^[10-11],同时操作便捷、节省萃取、净化时间,降低人工接触毒性几率,适用于冶金、炼油、炼焦化工等

[参考文献]

[1] 徐伟工. 深圳地铁前海车辆段上盖物业开发建筑设计方案的应用[J]. 福建建设科技,2011(4):33-35.
[2] 何永春,王冠庆. 深圳地铁塘朗车辆段上盖物业开发轨道减振降噪措施研究[J]. 地下工程与隧道,2010(4):24-28.
[3] 张雄,李剑虹. 论地铁车辆段试车线的功能及设计要求[J]. 铁道工程学报,2008,117(6):101-105,111.
[4] 陈潇江. 南京市城市典型道路交通噪声控制措施效果初探[J]. 环境监控与预警,2013,5(3):29-32.
[5] 张中平,郭建辉. 地下轨道交通结构噪声与振动频率特性分析[J]. 环境监控与预警,2014,6(3):26-31,35.
[6] 徐志胜. 轨道交通轮轨噪声预测与控制的研究[D]. 成都:西南交通大学,2004.
[7] 罗斌. SF05 型地铁动车噪声预测及声学贡献度分析[D]. 长沙:中南大学,2010.
[8] 段传波,朱妍妍,张辉,等. 城市轨道交通噪声测试分析[J]. 中国环境监测,2011,27(3):47-49.
[9] 林常明,陈光治. 轨道交通噪声机理研究与控制[J]. 噪声与振动控制,2004,24(2):5-8.
[10] 杨易,金新阳,王敏远,等. 深圳地铁环境噪声与声屏障降噪数值模拟研究[J]. 城市轨道交通研究,2010(2):23-27.
[11] 徐久勇. 深圳地铁 3 号线横岗车辆段双层总平面布置分析[J]. 铁道工程学报,2011,155(8):112-115,125.

多种批量污水中石油类的测定。

[参考文献]

[1] 环境保护总局. HJ/T 92-2002 水污染物排放总量监测技术规范[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
[2] 环境保护总局. GB 8978-1996 污水综合排放标准[S]. 北京:中国环境标准出版社,1996.
[3] 环境保护总局. GB 18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
[4] 环境保护部. GB 16171-2012 炼焦化学工业污染物排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
[5] 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.
[6] 潘怡帆. 红外法测定水和废水石油类的完善与改进[J]. 石油化工安全环保技术,2014,30(4):54-56.
[7] 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):96-98.
[8] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
[9] 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.
[10] 王媛媛,王玲玲,李丹,等. 分光光度法测定水中活性氯的方法研究与改进[J]. 环境监控与预警,2012,4(5):21-22,26.
[11] 夏新,马芳,康长安,等. 分光光度法测定水中六价铬的质量控制指标研究[J]. 环境监控与预警,2011,3(6):12-15.