

# 红外分光光度法测定水体中石油类及萃取剂的选择

黄钟霆<sup>①</sup> 彭锐<sup>a</sup> 于磊

(湖南省环境监测中心站 长沙市井湾路 889 号 410004)

<sup>a</sup>长沙市环境监测中心站 长沙市 410004)

**摘要** 与重量法、紫外分光光度法、荧光分光光度法和非分散红外法相比,红外分光光度法具有灵敏度高、适用范围广和测定结果受标准油品及样品中油品组成影响较小的优点。在萃取剂的选择上,建议采用六氯四氟丁烷(S-316),它具有毒性小,萃取率高,准确度和精密度好等特点,完全可用作测定水与废水中石油类的提取剂。

**关键词** 石油类; 红外分光光度法; 萃取剂; 六氯四氟丁烷。

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)02-0655-03

## 1 引言

石油是多种烃的混合物,主要由烃类和非烃类组成。水中石油类是环境水体的主要污染源之一。石油中的烃类主要包括链烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃四类。石油中不同的馏分会对人类和动植物产生不同影响。低沸点的烃通常会伸入动植物体内,干扰动植物正常的生理机能;而高沸点的烃则易于在植物表面形成一层薄膜,影响植物的蒸腾、呼吸和光合作用。与含量较多的烷烃类相比,石油中的芳香烃含量很少,但毒性要大得多,特别是多环芳烃中有些组分具有致癌性<sup>[1]</sup>。

由于油是多种复杂组分的混合体,所以长期以来油类物质的测定方法并不是很统一,而且各种方法之间没有可比性。目前常用的测定方法有重量法、紫外分光光度法、荧光分光光度法、红外分光光度法和非分散红外法。其中,重量法不受油品限制,但操作繁杂,检测流程长,灵敏度低,方法的精密度受操作条件和熟练程度的影响很大;紫外分光光度法和荧光分光光度法只能测定以芳烃形成存在的油,不能测定以甲基、亚甲基方式存在的油;非分散红外法只能测定石油中的  $\text{CH}_3$  和  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,无法测定石油中的芳烃,没有考虑矿物油中不同的组成在红外光谱分析中不同 C—H 键伸缩振动吸收系数造成的差异,存在“以偏概全”的不足;而红外分光光度法是以测定  $\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  为基础,其中包括芳烃的测定。所以红外分光光度法准确、可比,不受油品成分结构的限制,是与国际标准接轨的首选方法。

## 2 红外分光光度法及其优点

红外分光光度法是采用四氯化碳萃取水中油类物质,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。其含量由波数分别为  $2930$ 、 $2960\text{cm}^{-1}$  和  $3030\text{cm}^{-1}$  谱带处的吸光度  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$  和  $A_{3030}$  进行计算<sup>[2]</sup>。

① 联系人,手机: (0) 13787100021; E-mail: hzt99091227@163.com

作者简介: 黄钟霆(1980—),男,湖南省永州市人,工程师,主要从事环境分析监测方面的研究工作。

收稿日期: 2009-02-05; 接受日期: 2010-01-20

与其他几种方法相比, 红外分光光度的优点在于:

(1) 红外分光光度法测定石油组分物代表性强。石油中的烷烃、环烃占总体的 70%—80%, 这两种烃类中的  $\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  是红外分光光度法测定的基础; 芳烃苯环上仍有一定量的  $\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  在  $2970$ 、 $2930\text{cm}^{-1}$  和  $2900\text{cm}^{-1}$  有吸收。所以红外分光光度法可测定石油中 80%—90% 的组成物; 在红外吸收光谱中, 对  $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  和芳香环中  $\text{C-H}$  键的伸缩振动进行了综合考虑。

(2) 红外分光光度法标准油容易选择。除重量法外, 紫外分光光度法、荧光分光光度法均存在标准油的问题, 同一种方法、同一种样品和同一个操作下, 由于标准油的不同, 结果往往差异很大, 而许多待测水样中标准油的萃取十分困难。而红外分光光度法充分考虑了不同组成矿物油在红外光谱中光谱信息的特点, 标准油可采用三种典型结构化合物(37.5% 异辛烷、37.5% 正十六烷和 25% 苯) 配制, 采用三波长法获取光谱数据, 标准统一, 可比性强;

(3) 红外分光光度法测定的油包括部分挥发性烃, 操作简便, 容易排除干扰。

### 3 红外分光光度法中不同萃取剂的选择

在红外分光光度法测定石油类时, 国标中推荐的萃取剂是四氯化碳, 目前市场上常用的萃取剂有四氯化碳、六氯四氟丁烷(S-316)、四氯乙烯、三氟三氯乙烷等。

#### 3.1 四氯化碳

四氯化碳, 又名四氯甲烷, 为无色易挥发液体, 微溶于水, 不易燃烧, 易挥发。四氯化碳是国标中规定的红外分光光度法萃取剂, 也是目前十分常用的萃取剂。杜坤泉等<sup>[3]</sup>以四氯化碳为萃取剂, 采用多波长红外分光测油仪测定水中石油类, 检出限为  $0.02\text{mg/L}$ , 水样加标回收率为 94%—105%, 相对标准偏差  $< 2\%$ 。

从光学角度分析, 四氯化碳具有红外透光度较好, 萃取率较高, 价格便宜等优点。但石油测定中对四氯化碳的含油量和质量均有较高要求, 通常需要精制。另外四氯化碳易受热分解, 产生氯化氢、氯气、光气和二氧化碳等有害气体, 可经呼吸道、消化道和皮肤被人吸收, 进入人体引起急性中毒和慢性中毒。此外, 四氯化碳是一种消耗臭氧层物质(ODS), 是国际公约《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》限制生产和使用的试剂之一, 要求发达国家到 1996 年完全淘汰, 发展中国家至 2010 年全部停用<sup>[4]</sup>。因此, 目前国内关于四氯化碳替代品的研究还不多, 积极开发和寻找其替代产品是解决油类污染物测定问题的当务之急。

#### 3.2 六氯四氟丁烷(S-316)

日本 Horiba 公司研制的 S-316 作为四氯化碳的替代品, 现已在石油类测定中得到了应用。S-316 具有如下优点: (1) 本底值低, 碳氢基团在光谱  $3000\text{cm}^{-1}$  波长处没有吸收, 可不作处理直接使用; (2) 毒性小、萃取率高、准确度和精密度高; (3) 熔点高 ( $134^\circ\text{C}$ ), 凝固点低 ( $-143^\circ\text{C}$ ), 此溶剂适用于宽范围温度测量; (4) 在酸、碱、油和水的的环境中非常稳定; (5) 蒸汽压低, 不易挥发, 不可燃。

由于以上特点, S-316 完全可用作测定水与废水中石油类的萃取剂。谢争等<sup>[5]</sup>采用 S-316 作为红外分光光度法测定水中石油类的提取剂, 比较了 S-316 和四氯化碳的本底值和萃取率, 结果表明 S-316 可作为红外法测定水中石油类的提取剂, 并具有毒性小, 萃取率高等特点。但它的缺点是制作工艺复杂, 价格相对比较昂贵。

#### 3.3 四氯乙烯

四氯乙烯为无色透明液体, 不可燃, 不易爆, 能与多种有机溶剂相混溶。四氯乙烯作为萃取剂, 具有沸点高和毒性低的优点, 美国 Grabner 公司生产的测油仪已在使用。黄文青等<sup>[6]</sup>采用四氯乙烯

替代四氯化碳作为油测定的萃取剂,对两者的检出限、线性、精密性、质控样品测定、萃取效率试验和加标回收试验进行了比较,结果表明,改进方法代替标准方法基本可行,而且与 S-316 相比,其价格有一定的优势。

然而,四氯乙烯同样是一种毒性很强的溶剂,有刺激和麻醉作用,长期和四氯乙烯液体接触,皮肤会变得干燥和粗糙。四氯乙烯在空气中的浓度达到一定比例时,人就会呼吸困难。吸入急性中毒者会出现呼吸道刺激症状和身体不适,口服严重者可致死。慢性接触四氯乙烯会对肝造成损害。皮肤反复接触,可致皮炎和湿疹。

### 3.4 三氟三氯乙烯

在 1986 年国际标准化组织(ISO)提出的“水体中石油类物质含量测定方法”的讨论稿中,曾提出采用三氟三氯乙烯作为萃取剂,采用红外分光光度法测定水体中的石油类污染物。三氟三氯乙烯在常温常压下为无色易挥发液体。化学性质稳定,对金属无腐蚀性,在常温下不燃烧,对油脂类溶解性良好。

但三氟三氯乙烯同样属于氟氯烃类物质,已被列为国际保护臭氧层协议禁用物之一。且其沸点低(47—48℃),易挥发,对仪器镜片的影响较大。与此同时,该物质为微毒物质,最高容许浓度 1000ppm,吸入后能引起眩晕、麻醉、恶心、呕吐等症状。

## 4 结论

红外分光光度法具有灵敏度高、适用范围宽和测定结果受标准油品及样品中油品组成影响较小的优点,是与国际标准接轨的国际标准首选方法。在萃取剂的选择上,考虑到监测人员的健康,建议以 S-316 为萃取剂。它具有毒性小,萃取率高,准确度和精密性好等特点,完全可用作测定水与废水中石油类的萃取剂。

## 参考文献

- [1] 杨春艳,田小萌. 红外分光光度法测定石油类和动植物油[J]. 云南环境科学, 2006, 22(2): 58—60.
- [2] 国家环保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]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 杜坤泉,黎小敏,何良汉. 红外分光光度法测定水中石油类[J]. 工业水处理, 2003, 23(7): 47—48.
- [4] 刘廷良,刘京,齐文启等. 水中石油类分析方法现状[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 49—52.
- [5] 谢争,徐非,赵春. S-316 提取剂测定水中石油类[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 24—25.
- [6] 黄文青,俞沪明,边铭. 四氯乙烯替代四氯化碳作为油类萃取剂的研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(1): 49—52.

## Determination of Petroleum Oil in Water and Wastewater by Infrared Spectrophotometry and the Selection of Oil Extractant

HUANG Zhong-Ting<sup>a</sup> PENG Ru<sup>a</sup> YU Lei

(Environmental Monitoring Central Station of Hunan, Changsha 410004, P. R. China)

a(Changsha Environmental Monitoring Station, Changsha 410004, P. R. China)

**Abstract** Compared with gravimetric method, ultraviolet spectrophotometry, fluorescence spectrophotometry and non-dispersive infrared spectrometry, infrared spectrophotometry has advantages of high sensitivity, wide application range and lower dependence of determination result on standard oil and sample compositions. S-316 was recommended as oil extractant for infrared spectrophotometry determination of petroleum oil in water and wastewater owing to its low toxicity, high extraction efficiency, good accuracy and precision.

**Key words** Petroleum Oil; Infrared Spectrophotometry; Extractant; S-316