

傅里叶变换红外光谱仪测定水中油含量

FTIR-030

摘要：本文参考“十二五”环境最新标准，HJ 637-2012 水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法，对红外测定水中油含量的标准进行了验证。

关键词：傅里叶变换红外光谱仪 水质 石油 动植物油 总油

水资源是人类社会的宝贵财富，在生活和生产中是不可缺少的。随着工业的发展，油类物质对江河湖海的污染一直是重要的水污染源。石油化工、运输、轻工等工业企业，以及日常生活均可造成水体的油污染。含油废水中的油分一般认为以浮油、分散油、乳化油、溶解油 4 种形态存在。油类物质漂浮于水体表面，将影响空气与水体界面氧的交换；分散于水中以及吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油，被微生物氧化分解，将消耗水中的溶解氧，使水质恶化。矿物油是由烷烃、环烷烃及芳香烃组成的混合物。红外测试水中油方法，是采用溶剂萃取 - 红外三波长比色法，该法较为客观，但对于轻质的油，即易挥发的油，效果不好。标准中兼顾了矿物油和植物油的特性，该方法可以对水中油的绝对含量进行检测。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中石油类和动植物油类的测定方法。由环境保护部科技标准司组织制定，由长春市环境监测中心站起草的《中华人民共和国国家环境保护标准 < 水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法 >》是对《GB/T 16488-1996 水质石油类和动植物油类的测定红外光度法的修订。本文参考“十二五”环境最新标准，<HJ 637-2012 水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法 >，对红外测定水中油含量的标准进行了验证。

原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质的含量均由波数

分别为 2930 cm^{-1} (CH_2 基团中 C-H 键的伸缩振动)、 2960 cm^{-1} (CH_3 基团中 C-H 键的伸缩振动) 和 3030 cm^{-1} (芳香环中 C-H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。

实验器皿及测试条件

2.1 实验仪器

岛津 IRAffinity-1, 5 cm 石英比色皿

2.2 测试条件

波长范围: $2400 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$

分辨率: 8 cm^{-1}

扫描次数: 20

切趾函数: Happ-Genzel

实验部分

3.1 试剂配制及处理

3.1.1 无水硫酸钠: 在 550°C 下加热 4 小时，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

3.1.2 硅酸镁: 取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置于马弗炉内 550°C 下加热 4 h，在炉内冷却至约 200°C 后，移入干燥器中冷却至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中待用。

3.1.3 正十六烷标准贮备液 ($\rho=1000\text{ mg/L}$): 称取 0.1003 g 正十六烷于 100 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。

3.1.4 异辛烷标准贮备液 ($\rho=1000\text{ mg/L}$): 称取 0.1005 g 异辛烷于 100 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。

3.2 校正系数测定

分别量取 2 mL 正十六烷标准贮备液 ($\rho=1000$ mg/L)、2.0 mL 异辛烷标准贮备液 ($\rho=1000$ mg/L) 和 10 mL 苯标准贮备液 ($\rho=1000$ mg/L) 于 3 个 100 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 20 mg/L、20 mg/L 和 100 mg/L。用四氯化碳做参比溶液, 使用 5cm 比色皿, 分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处的吸光度值 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度均符合公式 (1), 由此联立方程式经求解后, 可分别得到相应的校正系数 X, Y, Z 和 F。

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right)$$

(1) 式中, ρ - 萃取溶剂中化合物的含量, mg/L;

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} - 各对应波数下测得的吸光度;

X、Y、Z- 与各种 C-H 键吸光度相对应的系数;

F- 脂肪烃对芳香烃影响的校正因子, 即正十六烷在 2930 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

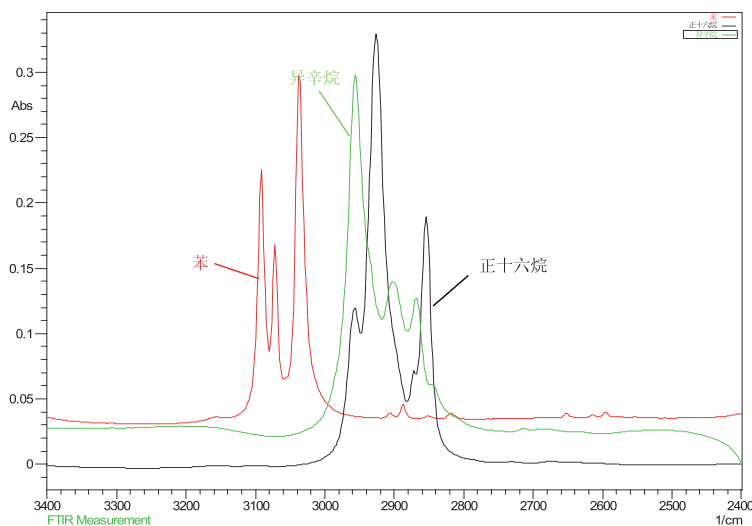


图 1 正十六烷、异辛烷和苯溶液的红外光谱重叠图

经过计算得到校正系数 X、Y、Z 和 F 分别为 71.7、34.3、381.7 和 14436.8。

3.3 校正系数的检验

分别量取 5.00 mL 和 10.00 mL 石油类分别量取 5.00 mL 和 10.00 mL 的石油类标准贮备液 ($\rho=1000$ mg/L) 于 100 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀, 石油类标准溶液的浓度分别为 50 mg/L 和 100 mg/L。分别量取 2.00 mL、5.00 mL 和 20.00 mL 浓度为 100 mg/L 的石油类标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀, 石油类标准溶液的浓度分别为 2 mg/L、5 mg/L 和 20 mg/L。用四氯化碳做参比溶液, 使用 5 cm 比色皿, 于 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处分别测量 2 mg/L、5 mg/L、20 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} , 按照公式 计算测定浓度。

计算得到的浓度分别为 1.93 mg/L、5.3 mg/L、19.3 mg/L、54.0 mg/L 和 102.2 mg/L 计算值与实际值误差小于标准要求的 $\pm 10\%$ 以内, 所以校正系数可用。

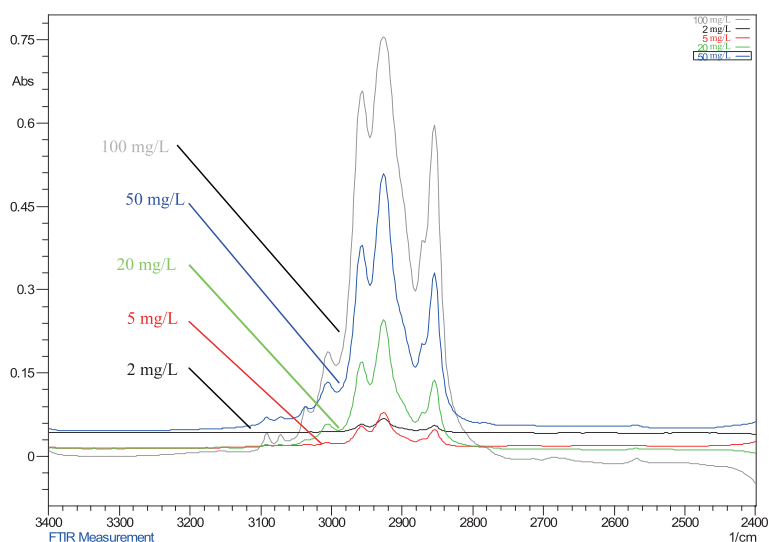


图 2 不同浓度石油标样红外谱图重叠图

3.4 样品测定

将 500 mL 废水样品转移至 1000 mL 分液漏斗中, 量取 50 mL 四氯化碳洗涤样品瓶后, 全部转移至分液漏斗中。振荡 3 min, 并经常开启旋塞排气, 静置分层后, 将下层有机相转移至已加入 6 g 无水硫酸钠的具塞磨口锥形瓶中, 摇动数次, 静置 15 min, 无水硫酸钠无结块现象。将上层水相全部转移至 1000 mL 量筒中, 测量样品体积为 500 mL。

将萃取液分为两份, 一份直接用于测定总油。另一份加入 5 g 硅酸镁, 置于旋转振荡器上, 以 200 rpm 的速度连续振荡 20 min, 静置沉淀后, 上清液经玻璃砂芯漏斗过滤至具塞磨口锥形瓶中, 用于测定石油类。测试时, 以四氯化碳作参比溶液, 用 5 cm 比色皿进行样品测试。

■ 结果与讨论

根据方程式（1）计算测试的总油和石油类含量，得到该废水中总油浓度为 2.56 mg/L，石油类浓度为 0.78 mg/L，动植物油类浓度为 1.78 mg/L。

■ 结论

使用红外光谱法测定工业废水中的油类物质，可以避免样品中特性基团的化合物的相对含量发生变化而引起测定的误差，可以满足环境检测的要求，是测定油类物质理想的方法。