

石油类污染物红外吸收光谱法检测研究

姬志宏,姬志新,李红梅,宋瑞勇,杨 帅

(黄河水利委员会三门峡库区水文水资源局,河南 三门峡 472000)

摘 要: 红外吸收光谱法是测定水体石油类污染物的较好方法,由于充分考虑了烷烃和芳香烃的共同影响,测定结果误差较小。用红外吸收光谱法测量水中油污的含量,可比性、灵敏度高,抗干扰性强,测量矿物油结果不受油品种类影响,具有较高的精度,适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水等石油类和动植物油类物质的测定。

关键词: 水质监测;石油类污染;红外吸收光谱法;水质评价

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1008-486X(2012)01-0026-04

0 引言

我国目前使用的石油类污染物测定方法有重量法、紫外分光光度法、荧光分光光度法、红外吸收光谱法和非分散红外光度法5种。

由于重量法的测定下限较高、操作方法繁琐,不适用环境水质和大批量样品的测定。紫外分光光度法和荧光分光光度法由于原理近似,而各种物质的紫外吸收强度和荧光发射强度差异较大,测定结果受水中油品组成影响较大,对于成分复杂的环境水体和工业废水的测定。紫外分光光度法和荧光分光光度法的数据可比性和准确性都较差,国外已不再使用。非分散红外光度法由于没有考虑到芳烃类化合物,因此,当油品中芳烃含量超过25%时,它的比吸光系数和通常油品(其中芳烃含量不超过15%)有较大的差异。红外吸收光谱法是目前石油类测定较好的方法,具有灵敏度高、适用范围广的特点。由于充分考虑了烷烃和芳香烃的共同影响,其测定结果受标准油品及样品中油品组成影响较小。我局自2008年引进红外测油仪以来,在生产工作和应急监测,特别是在2010年渭河油污染事件中发挥了很大的作用。

1 水中石油类污染物的危害及表征

1.1 水中石油类污染物的危害

人们日常接触到的油类物质大体上是一种黏性的、可燃的、密度比水小的有机物质。它们是一类常见的环境污染物。如果有较多的油漂浮于水体表面,将影响空气与水体界面氧的交换。而分散于水

中、吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油,则会被生物氧化分解,消耗水中的溶解氧,使水质恶化,严重破坏水体生态平衡。另外,油类往往还含有致癌物多环芳烃,它经水生生物富集后会危害人体健康。油类物质对土壤污染的后果也较为严重,矿物油进入土壤后,对土壤的微生物、酶及作物的生长发育都有较大的破坏作用,同时,还会对地下水造成污染。

1.2 水中石油类污染物的表征

石油类污染混合物,主要由烃类和非烃类组成。石油中的烃类主要包括链烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃4类。

水样在酸性介质中能被四氯化碳萃取而不被硅酸镁吸附,在波数为 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 的谱带处有吸收特征的碳氢化合物,称之为石油类(矿物油)。

实际样品中油类物质并非简单的矿物油,还包括各种稠环、杂环、脂类及烃的衍生物等。此类极性物质结构,组成更加复杂多变,但除个别基团含氮、氧、硫、氯等“微量杂质”元素外,其主体仍是各种C-H基团。因此,在实际样品的测定中,经酸性萃取液直接测定而得到的结果为总油含量,总油与矿物油之差为极性油。极性油则可根据样品的来源、性质及行业特征再进一步表述为动植物油或烃的极性衍生物。其结构可用下式表述:

总油=矿物油+极性油(动、植物油,烃的极性衍生物)

收稿日期:2011-09-20

作者简介:姬志宏(1962-),男,河南偃师人,工程师,从事水环境评价和水质监测工作。

2 红外吸收光谱法测定石油类污染物原理

红外光谱是由于分子振动能级的跃迁而产生的,当物质吸收一定波长的红外光能量时,就发生振动能级的跃迁。分子吸收红外光后,会引起辐射光强度的改变,由此可记录红外吸收光谱。在记录中,通常以波长(m)或波数(cm^{-1})为横坐标,百分透过率(T%)或吸光度(A)为纵坐标记录。

红外吸收光谱法测定石油类污染物,就是利用了烷烃中甲基、亚甲基及芳烃的碳氢伸缩振动 3 个波长在红外区的特征吸收原理。波数 2930 cm^{-1} 特征吸收是 CH_2 的吸收,波数 2960 cm^{-1} 特征吸收是 CH_3 的吸收,波数 3030 cm^{-1} 特征吸收是 CH 的吸收。它们吸收值的和是含油量,其计算公式如式(1)所示。

$$C=XA_{2930}+YX_{2960}+Z(A_{3030}-A_{2930}/F) \quad (1)$$

式中, A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 是各自波数的吸光度; X 、 Y 、 Z 、 F 分别是上述波数的校正系数。

在稀溶液中测得的红外光谱,其谱带的吸光度(A)遵守 Beer-Lambert 定律。

2.1 校正系数的确定

溶液在某一波数处的吸收强度正比于其中某种基团的浓度,能吸收该基因并具有和易性。各种基团有不同的吸收强度,累加时,应以各类基团的吸光系数为权,以吸光度为权重,加权累计。 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $=\text{CH}-$ 键伸缩振动吸收分别在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处。由吸收的和易性可知,3 个波数处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 分别为 3 类基团吸收的分类汇总值。校正系数 X 、 Y 、 Z 是在统计上述 3 个波数下测得的吸光度对总含油量贡献的参数。脂烃基对芳环的吸收有叠加,尽管叠加值很小,但芳环的吸光度系数大,易引起大的误差,故需引入校正系数 F 对 A_{3030} 修正。它为正十六烷在 2930 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

以四氯化碳为溶剂,配制一定浓度的正十六烷(H)、姥鲛烷(P)和甲苯(T)溶液,分别测量它们在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 的吸光度。联立下列方程可求得校正系数 X 、 Y 、 Z 、 F :

$$F=\frac{A_{2930}(H)}{A_{3030}(H)} \quad (2)$$

$$C(H)=X \cdot A_{2930}(H)+Y \cdot A_{2960}(H) \quad (3)$$

$$C(P)=X \cdot A_{2930}(P)+Y \cdot A_{2960}(P) \quad (4)$$

$$C(T)=X \cdot A_{2930}(T)+Y \cdot A_{2960}(T)+Z \cdot [A_{3030}(T)-\frac{A_{2960}(T)}{F}] \quad (5)$$

由于姥鲛烷等试剂采购有局限性,可用异辛烷代替姥鲛烷,用苯代替甲苯。以上述相同方法测定

校正系数,两系列物质在同一仪器相同波数下的吸光度不完全一致,但测得的校正系数基本一致。

2.2 校正系数的检验

将正十六烷(富含 CH_2)、姥鲛烷(富含 CH_3)和甲苯(富含 CH)按 5:3:1 体积比混合,以四氯化碳为溶剂,配制成适当浓度范围(如 1 mg/L 、 5 mg/L 、 10 mg/L 、 40 mg/L 等)的混合烃系列标准溶剂,分别检测上述混合烃在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 的吸光度,并将需检验的校正系数和测量的吸光度代入(1)式中,从而计算得到混合溶液的浓度,再与配制值进行比较。如混合烃系列溶液浓度测定值的回收率在 90%~110% 范围内,则校正系数可用,否则应重新测定校正系数并检验之,直至符合条件为止。

用异辛烷代替姥鲛烷、用苯代替甲苯测定校正系数时,用正十六烷、异辛烷和苯按体积比为 65:25:10 的比例配制混合烃,然后用上述方法检验校正系数。

3 方法与数据

按照 GB/T19488-1996 红外吸收光谱法对去离子水、黄河三门峡断面水、工业废水样品进行了多次油污测定,在种样品检测中同步进行了回收率实验,具体结果如下。

3.1 基准实验

取 1000 mL 去离子水作为水样,实验结果见表 1 所示。

表 1 去离子水每升测定结果

序号	A_{3030}	A_{2960}	A_{2930}	mg/L
1	0.0000	0.0087	0.0317	0.095
2	0.0000	0.0085	0.0350	0.102
3	0.0000	0.0084	0.0312	0.093
4	0.0000	0.0080	0.0332	0.097
5	0.0000	0.0082	0.0329	0.097
6	0.0000	0.0082	0.0334	0.098
平均	0.0000	0.0083	0.0329	0.097
RSD%	0.0	2.7	3.7	2.9

3.2 黄河干流地表水的测定

选取黄河三门峡大桥断面的样品,分 6 次对其进行了测定,结果如表 2 所示。

3.3 工业废水的测定

选取一家化工企业的工业废水,按照同样的操作步骤进行了平行测定,结果如表 3 所示。

3.4 回收率实验

分别在黄河干流地表水、工业废水和去离子水中加入石油类标准物质,与上述样品同步做回收率实验,结果如表 4 所示。

3.5 标准物质的测定

将标准物质按要求稀释后,直接倒入比色皿中进行测定,结果如表 5 所示。

表 2 黄河地表水每升测定结果

Table 2 Test result of each liter Yellow River surface water				
序号	A ₃₀₃₀	A ₂₉₆₀	A ₂₉₃₀	mg/L
1	0.0023	0.0107	0.0344	0.108
2	0.0018	0.0107	0.0346	0.108
3	0.0029	0.0124	0.0390	0.123
4	0.0024	0.0100	0.0342	0.105
5	0.0033	0.0103	0.0308	0.100
6	0.0034	0.0094	0.0289	0.093
平均	0.0027	0.0106	0.0337	0.106
RSD%	23.3	9.6	10.4	9.4

表 3 工业废水每升测定结果

Table 3 Test result of each liter industrial sewage				
序号	A ₃₀₃₀	A ₂₉₆₀	A ₂₉₃₀	mg/L
1	0.0052	0.0858	0.1667	0.622
2	0.0075	0.0698	0.1537	0.547
3	0.0066	0.0724	0.1564	0.561
4	0.0061	0.0718	0.1533	0.552
5	0.0070	0.0672	0.1643	0.563
6	0.0069	0.0689	0.1608	0.560
平均	0.0066	0.0727	0.1592	0.568
RSD%	12.3	9.2	3.5	4.8

表 4 回收率测定结果

Table 4 Test result of recovery						
序号	样品名称	加标量(mg/L)	A ₃₀₃₀	A ₂₉₆₀	A ₂₉₃₀	回收率/%
1	地表水(平均)		0.0027	0.0106	0.0337	0.106
2	地表水回收	1	0.0127	0.1505	0.2682	93.4
3	地表水回收	1	0.0135	0.1653	0.2924	103
4	工业废水(平均)		0.0066	0.0727	0.1592	0.568
5	工业废水回收	1	0.0078	0.1988	0.3422	77.5
6	工业废水回收	1	0.0072	0.1845	0.3364	71.9
7	去离子水(平均)		0.0000	0.0083	0.0329	0.097
8	去离子水回收	1	0.0001	0.1588	0.2649	95.4
9	去离子水回收	1	0.0001	0.1592	0.2633	95.2

表 5 标准物质测定结果

Table 5 Test result of standard substance									
样品编号	理论值/mg/L	测定值/mg/L						平均值 /mg/L	相对偏差 RSD%
		1	2	3	4	5	6		
205938	59.3±3.1	59.904	59.797	60.214	59.825	60.003	59.868	59.935	0.24

体重新放入漏斗中。在萃取、静止分层后,弃去底部的一部分四氯化碳,取其中间的部分,直接放入比色皿中进行测定。

4.2 四氯化碳纯度的影响

因为,该仪器灵敏度高、检测限低,现在市场上销售的 GR 级的四氯化碳试剂很难达到该仪器对试剂纯度的要求,所以,采用活性炭、硅藻土、硅胶、三

4 测定过程中存在的问题及对策

4.1 重污染水样回收率偏低

从测定的结果看,去离子水和天然地表水的回收率较高,符合相关规定,而污染较重的工业废水回收率偏低。究其原因,是由于去离子水和地表水较纯净,水相和有机相之间分层明显,很少产生乳化现象,在过滤步骤中较易过滤,四氯化碳也很少损失,所以回收率在满意的范围内。

由于污染严重的工业废水和生活废水成分复杂,在萃取过程中,易导致水相和有机相界面产生乳化层,含油较多的污水甚至会出现整个有机相乳化和大量气泡产生的状况。同时,污染严重的样品经四氯化碳萃取后仍有很多杂质,这些杂质也同样吸附了部分四氯化碳,多数时候体积都会减少,有时减少的很多,这样给后续过滤造成困难,甚至无法过滤。这是造成回收率偏低的主要原因。

解决回收率偏低的方法是将一定体积的水样全部倾入分液漏斗中,加入盐酸酸,化至pH<2,用 20ml 四氯化碳洗涤采样瓶后,移入分液漏斗中,加入约 20g 氯化钠(经四氯化碳萃取后没有乳状液体出现的水样不加),充分振荡,并经常开启活塞放气。静止分层后,将萃取液流入容量瓶中,用 20ml 四氯化碳重复萃取一次,然后将第一次萃取的四氯化碳液

氧化二铝、硅酸镁等材料再次吸附,或用水浴蒸馏法、酸化法,以及蒸馏后再用吸附法、交叉法对四氯化碳进行提纯。在测定样品前,提纯后的四氯化碳先进行红外图谱扫描,如果其图谱与标准图谱一致,可进行后续工作,反之则应继续提纯,直至满足要求。提纯后的四氯化碳很容易受到污染,必须装入棕色磨口瓶,存放在没有阳光直射的实验室。

4.3 玻璃器皿的影响

由于油的吸附性强,玻璃器皿需彻底清洗干净,再用提纯后的四氯化碳冲刷,方可使用。分液漏斗和滴定管活塞不能涂抹凡士林或润滑脂。

4.4 有机相的乳化

对红外光度法测定要求的无水环境,要注意在萃取过程中破乳彻底、脱水完全。有关文章推荐的破除乳化的方法有水平旋转摇动分液漏斗法、离心分离法、加入无机盐、改变过滤方式法(改用三角漏斗过滤)、控制四氯化碳加入时间法等,效果明显。

4.5 样品的萃取比破除乳化

在水体环境中,各种水质含油量相差很大。如果取 500mL 炼油废液萃取,很容易污染萃取器具。要处理好被污染的器具,可将它们依次按重度污染、轻度污染等级别进行分类,根据具体情况,取不同体积的样品,分别用体积不同的四氯化碳及不同光程的比色皿进行萃取和测定。这样能够满足测定的需要。

4.6 环境条件的影响

仪器对环境的要求较高。如果仪器所处环境的温度、湿度变化太大,仪器的稳定性会明显降低,其测试结果也会出现明显的差异。环境温度的变化同样对试剂影响比较大,当室温在零度以下时,标准油中的苯、正十六烷均会结晶,吸附在瓶壁上,吸附的程度随温度的降低而增高。因此,保证环境温度的稳定是一项必不可少、非常重要的工作条件。

4.7 不同成分的混合烃其校正系数无显著差异

在测量仪器校正系数中,是采用这 3 种物质中的 CH 、 CH_2 、 CH_3 的键能,仪器校正系数的大小取决于这 3 种物质的碳氢键能,不是取决于它们的具体成分。所以,用正十六烷、异辛烷和苯测量的仪器校正系数,理论上应完全符合用正十六烷、姥鲛烷和甲苯测量仪器校正系数的要求。由于正十六烷、姥

鲛烷和甲苯中碳氢键能的分配比例与正十六烷、异辛烷和苯的碳氢键能的分配比例不同,会存在一定的误差,尤其是苯和甲苯的碳氢键能相差较大。

用正十六烷、异辛烷和苯组成的标准油与正十六烷、姥鲛烷和甲苯组成的标准油均有代表性,稳定性也相差不多,但就普及性来讲而言差较大。通过测量仪器校正系数对比,用正十六烷、异辛烷和苯组成的标准油,与正十六烷、姥鲛烷和甲苯组成的标准油两者在同一条件下测量的仪器校正系数无显著差异。

5 结论和建议

采用“红外吸收光谱法”测量水环境中油污染的含量,具有可比性、灵敏度高,抗干扰性强,测量矿物油结果不受油品变化影响等优点,同时还具有较高的准确度和精密度,适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中石油类和动植物油油的测定。

我国测油标准方法中所用的四氯化碳是国际公约《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》限制使用的试剂,因此积极开发和寻找替代产品,是解决测油问题的当务之急。在进一步研究的基础上,建议采用低毒的四氯乙烯溶剂取代四氯化碳。

参考文献:

- [1] 国家环境保护局. 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: 489-495.
- [2] 王春艳. 红外光度分光法测定石油类项目中器皿的洗涤和样品的预处理处理[J]. 黑龙江环境通报, 2001(3): 73-74.
- [3] 周晓虹. 消除红外光度法测油时的乳化问题 [J]. 科技信息, 2008(17): 7-9.
- [4] 钟海庆. 红外光谱法入门 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 175.

[责任编辑 杨道富]

Detection and Research on Infrared Absorption Spectrum Method of Oil Pollutant

Ji Zhi-hong, Ji Zhi-xin, Li Hong-mei, Song Rui-yong; YANG Shuai

(Bureau of Hydrology and Water Resource of Sanmenxia Reservoir of Yellow River Conservancy Commission, Sanmenxia 472000, Henan, China)

Abstract: Infrared absorption spectrum is a better method to detect water oil pollutant. The test result error is minor because of considering the common effect of alkane and sundex. Using the infrared absorption spectrum to measure the oil pollutant content is a good method. This measurement result is not effected by oil types. This measurement method has high accuracy and can be used to detect surface water, underground water, domestic sewage, industry waste and other oil and animal and plant oil material.

Key Words: water quality monitoring; oil pollutant; infrared absorption spectrum method; water quality estimate