

红外分光光度法测定污水中 石油类物质的比吸收系数

阮金水

(大港油田地质勘探开发研究院, 天津)

作者采用红外分光光度法测定污水中的石油类物质, 该方法线性关系和重现性良好, 操作简便快速, 测定值具有可比性。

石油类物质是目前污水中的主要污染源之一, 因此, 石油类物质是石油企业的主要监测对象。

原部颁试行标准规定的废水中石油类物质含量的测定, 采用重量法。此法过程繁杂, 需要较长的测定时间, 对轻质油品的回收率低, 已不能适应当前监测工作的需要。红外分光光度法测定污水中石油类物质, 方法简单快速, 测定值可比性强, 已被一些国家列为标准。

一、原理

红外分光光度法测定污水中石油类物质的比吸收系数, 是以石油烃中亚甲基($-CH_2-$)在波数 $2920cm^{-1}$ 处的非对称伸缩振动的强特征吸收为基础的。配制标准时, 在 $30-60^{\circ}C$ 下用石油醚从污水中富集石油类物质, 赶尽石油醚、称重, 再用 CCl_4 溶解, 并调整石油烃的浓度, 使其符合朗伯-比耳定律, 用石英比色皿进行红外光谱测定。通过计算求出不同地区污水中石油类物质在 $2920cm^{-1}$ 处的比吸收系数, 从而测定相应地区污水中石油类物质含量。

二、仪器与试剂

红外分光光度计(75型), 石英比色皿(程长1cm), 四氯化碳(分析纯)要求在 $2920cm^{-1}$ 处附近无红外吸收, 否则应重新精制。

三、实验

该项目测定需要用程长1cm的石英比色皿, 75型红外分光光度设计没有配石英比色皿, 也没有相应放置石英比色皿的样品架。本实验利用紫外分光光度计配备的石英比色皿及相应的样品架, 在红外仪样品室内严格定位, 使样品光路和参比光路准确通过两个石英比色皿的中心。

1. 测定波数的选择

选择波数在 2920cm^{-1} 处 $-\text{CH}_2$ 的非对称伸缩振动的吸收谱带作为定量分析的波数,相应采用 CCl_4 作测定溶剂,以 1cm 程长的石英比色皿测定,因为 CCl_4 和石英比色皿在此波数区均无红外吸收。

2. 仪器测定条件的选择

为了准确地进行定量分析,必须选择合适的测定条件,以获得稳定性好的高质量的光谱。作为定量分析需要考虑满足必要的分辨率,而分辨率主要取决于狭缝宽度,狭缝越窄,分辨率越高。但如果狭缝过窄,则入射光的能量将成平方的比例关系减弱,势必要提高放大器的增益,从而又使噪音增大,造成测量的稳定性下降,这对定量分析是极其不利的。在定量分析中,无论如何要保持分光计的稳定性,即使分辨率再高,若不稳定也无用。由于定量分析事先已经选择了吸收最强的已知固定的测定波数,所以分辨率不必要求过高,只要适当即可,关键是要稳定。因此,要将狭缝开得大些,以保证达到检测器的光有足够的能量,相应放大器增益要低,以获得高的信噪比;同时,为了减少噪音,应答要慢(时间常数要大),相应扫描速度也要慢,才能相互匹配,正确记录出不变形的吸收谱带。

根据上述的相互关系,本试验75型仪器的最佳测定条件为:狭缝序3(最大)、放大器增益1(最小)、时间常数10秒、扫描速度66分/全程。

3. 测定方法试验

采用参比法和空白法分别试验。

(1) 参比法

先校准0%和100%线,在参比光路中置纯 CCl_4 试剂,样品光路中置不同浓度待测试样的 CCl_4 溶液,开机扫描,记录 2920cm^{-1} 处的最大吸收,读出最高吸收处的透过率 T ,求出光密度 E ,再根据朗伯-比耳定律计算比吸收系数 K 。计算公式为:

$$E = \log \frac{T_0}{T}$$

$$K = \frac{E}{LC}$$

式中: E 为光密度

T_0 为参比与样品光路均为 CCl_4 试剂时的透过率,一般为100%

T 为测定样品时 2920cm^{-1} 最大吸收处的透过率

K 为比吸收系数($1/\text{mg}\cdot\text{cm}$)

L 为试液厚度(cm)

C 为试液浓度(mg/l)

算出不同浓度的比吸收系数后,求其平均值,则为该母液的比吸收系数。

(2) 空白法

同样先校准0%和100%线。参比光路不放置任何物质,使其畅通。先在样品光路中

置纯 CCl_4 试剂测定记录 2920cm^{-1} 处的透过率 T_0 , 然后以同一石英比色皿盛不同浓度的待测溶液, 置于样品光路中测定记录 2920cm^{-1} 最大吸收处的透过率 T , 也以上述公式计算比吸收系数 K , 但在空白法中, T_0 的含义与参比法不同, 它表示参比光路无试液而样品光路置纯 CCl_4 时 2920cm^{-1} 处空白透过率。

表1 参比法与空白法测定结果对比

试样地区	浓度 (PPm)	参比法					空白法					两种测定法相对偏差 (%)
		T_0	T	E	K (1/mg·cm)		T_0	T	E	K (1/mg·cm)		
					测定值	平均值				测定值	平均值	
江汉钟市	20	100	87.7	0.057	0.00285	0.00290	87.9	78.9	0.0581	0.00290	0.00291	0.17
	50	100	71.4	0.146	0.00293		87.9	62.9	0.145	0.00291		
	80	100	58.5	0.233	0.00291		87.9	51.4	0.233	0.00291		
	100	100	51.1	0.292	0.00292		87.9	45.0	0.291	0.00291		
大庆南 I-1站	40	100	72.7	0.133	0.00346	0.00344	87.9	64.2	0.136	0.00341	0.00341	0.44
	60	100	62.1	0.207	0.00345		87.9	54.8	0.205	0.00342		
	80	100	53.7	0.270	0.00338		87.9	47.0	0.272	0.00340		
	100	100	45.1	0.346	0.00346		87.9	40.0	0.342	0.00342		
大庆二厂 三矿中三站	40	100	73.9	0.131	0.00328	0.00332	87.9	65.1	0.130	0.00328	0.00330	0.30
	60	100	63.1	0.200	0.00333		87.9	55.9	0.197	0.00328		
	80	100	54.1	0.267	0.00334		87.9	47.8	0.266	0.00333		
	100	100	46.5	0.333	0.00333		87.9	40.9	0.332	0.00332		
新疆 1号	40	100	78.6	0.105	0.00261	0.00265	87.9	68.9	0.108	0.00264	0.00265	0
	60	100	69.2	0.160	0.00266		87.9	61.3	0.157	0.00261		
	80	100	61.5	0.211	0.00264		87.9	53.9	0.212	0.00266		
	100	100	53.9	0.268	0.00266		87.9	47.3	0.269	0.00269		

(3) 两种测定方法的讨论

对4个母液各4种系列浓度分别用两种方法测定, 结果见表1。从表1中看到两种测定方法结果基本一致, 其相对偏差最大为0.44%, 说明两种方法都可以。但从理论上讲, 空白法用同一比色皿, 可避免使用不同比色皿厚度之间的差别以及不同窗片的吸收、反射等差别引起测定光度的误差, 所以空白法测定更为合适。

4. 测定的线性关系

从测定全国各油田21个地区污水样中富集的石油类物质和8个人工合成标样中分别选取比吸收系数最高、中等和最低的各三个试样绘制光密度-烃浓度图(见图1、2、3、4), 从图2、4中看出, 线性关系均很好。其它的样品虽然没有画出光密度-烃浓度图, 但从测定结果(见分析报告)中看出, 同一样品不同系列浓度测出的比吸收系数 K 值均一致, 如要绘出光密度-烃浓度图来, 线性关系必然也是好的。

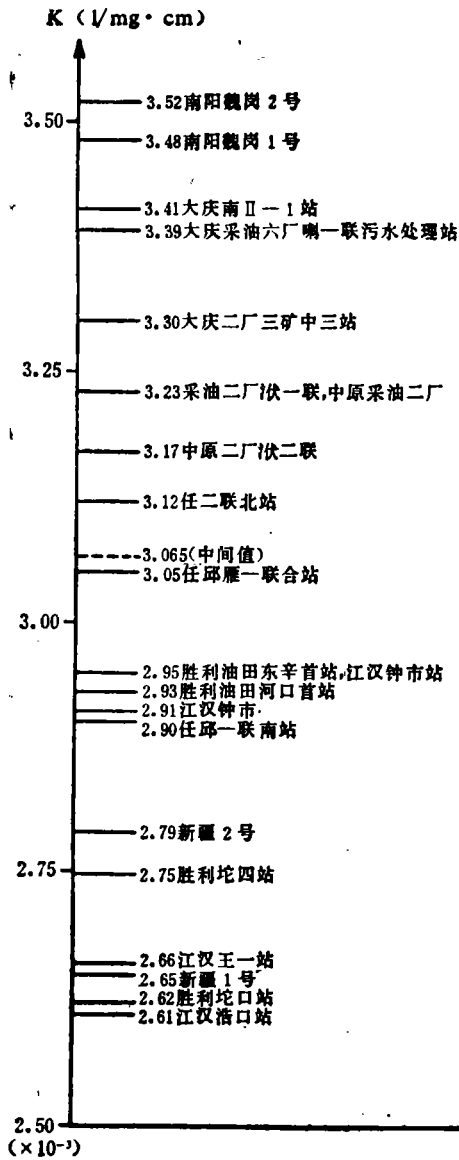


图1 各地区污水中石油烃的比吸收系数K值

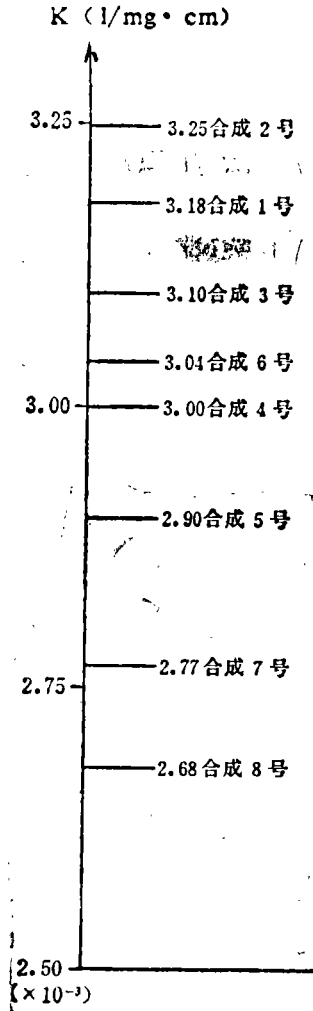


图3 合成烃类的比吸收系数K值

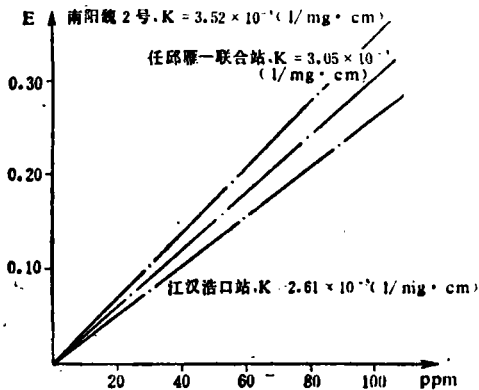


图2 光密度-烃浓度图

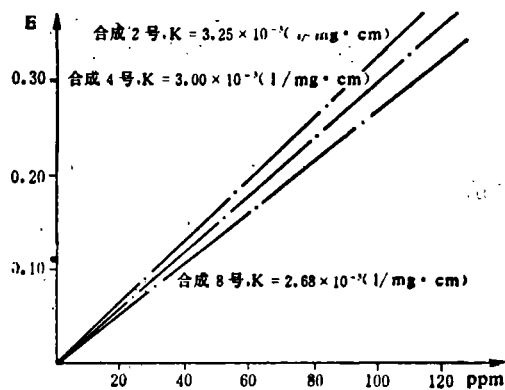


图4 光密度-烃浓度图

5. 重现性

有两个样品是环保站不同时间的送样, 测定结果见表2。从表中可以看到, 测定结果稳定, 重现性好。

表2 重现性试验结果

试 样	87.8.8 测 定 ($1/\text{mg} \cdot \text{cm}$)	87.8.12 测 定 ($1/\text{mg} \cdot \text{cm}$)	相对偏差(%)
合成4号	0.00302	0.00301	0.17
合成5号	0.00289	0.00288	0.17

6. 与外单位分析结果的比较

我们和石油学院的测定结果数据列于表3, 从表中看出, 两家测定结果较吻合, 最大相对偏差为1.00%, 说明分析的质量是可靠的。

表3 方法对比试验结果

试 样	我院测定结果 ($1/\text{mg} \cdot \text{cm}$)	石油学院测定结果 ($1/\text{mg} \cdot \text{cm}$)	两家测定相对偏差 (%)
江汉钟市污水样	参比法, 0.00290 空白法, 0.00291 平均法, 0.002905	0.00287	0.61
合成标样	参比法, 未测定 空白法, 0.00303	0.00297	1.00

四、样品分析结果的粗略讨论及意义

测定了全国各油田21个地区污水中石油类物质和8个合成标样(表4)的比吸收系数, 共测定176样次, 结果见图1、2、3、4。

表4 合成标样的组成

样 号	重 量 混 合 比 例 (%)		
	正 十 六 烷	异 辛 烷	苯
合成1号	52.5	35.5	10
合成2号	52.5	37.5	12
合成3号	50	40	10
合成4号	48	44	8
合成5号	47.5	37.5	15
合成6号	47.5	47.5	5
合成7号	45	40	15
合成8号	42.6	42.5	15

在各合成标样三个组份中, 从红外光谱吸收理论来讲, 在 2920cm^{-1} 处正十六烷吸收

最强，异辛烷次之，苯无吸收。正十六烷含量越高，比吸收系数越大，而苯含量越高，则比吸收系数越小。从表4、图3中看出，实测结果均符合推论的规律。

全国各油田21个地区污水中石油类物质比吸收系数的测定结果汇总（图1）可以看出，不同地区污水中石油类物质的比吸收系数高低各不同。从上述合成标样的理论中也可以知道，烷烃和芳烃的相对含量各不同，比吸收系数越高则说明烷烃含量高、芳烃含量低，反之则相反。

所测定的这些基础资料，对环保监测研究和对各地区原油性质的评价、对比、研究都有一定的意义。

（收稿日期：1988年12月9日）

参 考 文 献

- [1] 董庆年编，1977，红外光谱法，石油化学工业出版社。
- [2] 钟海庆编，1984，红外光谱法入门，化学工业出版社。
- [3] 抚顺石油研究所污水研究室编著，1981，炼油厂污水水质分析方法，石油工业出版社。