

# 紫外法与红外法测定石油类的比对研究

吴嘉鹏 楼振纲 胡笑妍 史斌

(浙江环境监测工程有限公司,杭州 310012)

**摘要** 将新近实施用于测定地表水中石油类的紫外分光光度法与红外分光光度法的方法特性参数以及应用于各类实际水样测定进行比对研究。结果表明,两种方法的实际检出限均为 0.004 mg/L、测定下限均为 0.016 mg/L,加标回收样品紫外法测定结果相对标准偏差为 4.2%~6.6%,加标回收率为 82.0%~96.0%;红外法相对标准偏差为 3.8%~5.5%,加标回收率为 82.0%~97.0%,精密度和准确度等性能指标相近,在使用不同萃取方式应用于各种不同来源和组成水体的实际样品测定时,同种方法所得结果相对偏差均小于 10%,但紫外分光光度法所得结果与红外分光光度法最大相对偏差达到了 49.0%,并且红外分光光度法测定结果较之紫外分光光度法与样品理论浓度值更为接近,表明紫外分光光度法对较复杂水体石油类样品的测定存在局限性。

**关键词** 紫外分光光度法;红外分光光度法;石油类测定

中图分类号:O657.32;TH744.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)06-0078-05

## Comparison of Ultraviolet and Infrared Spectrophotometry in the Determination of Petroleum

WU Jiapeng, LOU Zhengang, HU Xiaoyan, SHI Bin

(Zhejiang Environmental Monitoring Engineering Limited Company, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

**Abstract** The work reports the performance comparison of ultraviolet and infrared spectrophotometry in the determination of Petroleum in water samples. The limits of detection (LOD) are 0.004 mg/L, and the limits of quantification (LOQ) are 0.016 mg/L for both two methods. The mean recovery ranges from 82.0% to 96.0%, and the relative standard deviation (RSD) is between 4.2% to 6.6% for ultraviolet spectrophotometry method, while the mean recovery ranges from 82.0% to 97.0%, and the RSD is between 3.8% to 5.5% for infrared spectrophotometry method. There is no significant difference in the precision and accuracy between this two methods. The RSD is less than 10% for either of these ways by using different extraction method. The maximum relative deviation between these two methods reaches 49.0%, however, the results derived from infrared method is more close to the theoretical concentration, indicating that ultraviolet spectrophotometry has limitations in quantifying petroleum in more complex water bodies.

**Keyword** ultraviolet spectrophotometry; infrared spectrophotometry; petroleum

收稿日期:2019-03-01 修回日期:2019-06-26

基金项目:浙江省环保科研项目(2016A011)

作者简介:吴嘉鹏,男,助理工程师,主要从事环境保护与监测研究。E-mail: 86939238@qq.com

本文引用格式:吴嘉鹏,楼振纲,胡笑妍,等. 紫外法与红外法测定石油类的比对研究[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6):78-82.

WU Jiapeng, LOU Zhengang, HU Xiaoyan, et al. Comparison of Ultraviolet and Infrared Spectrophotometry in the Determination of Petroleum[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6):78-82.

## 前言

石油类是一种由烃类化合物组成的复杂混合物,除烃类之外,还含有少量的氧、氮、硫等元素的烃类衍生物,对水的色、味和溶解氧有较大的影响。同时由于其中芳烃物质明显的生物毒性,而被列入我国危险废弃物名录<sup>[1]</sup>。

根据1987年签订的《关于消耗臭氧物质的蒙特利尔议定书》,我国政府承诺从2019年1月1日起全面禁止使用四氯化碳试剂,因而我国原有水中石油类测定标准方法《水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法》(HJ637—2012)废止,被《水质石油类和动植物类的测定红外分光光度法》(HJ637—2018)所替代,萃取溶剂变更为四氯乙烯。由于四氯乙烯稳定性差且方法检出限较高,难以满足《地表水环境质量标准》<sup>[2]</sup>表1中I~III类地表水测定要求,国家同步发布实施《水质石油类的测定紫外分光光度法(试行)》(HJ970—2018)<sup>[3]</sup>用于地表水中的石油类测定。本文对紫外分光光度法和红外分光光度法测定地表水中石油类方法的检出限、精密度和准确度等特性参数进行了比较研究,并对两种方法测定水中石油类的适用性进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TU1901型紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);OL1030型自动红外测油仪(上海昂林科学仪器股份有限公司);射流萃取器(吉林市北光分析仪器厂);HY-5型回旋式振荡器(江苏金坛亿通电子有限公司);XSE204型电子天平(梅特勒-托利多国际贸易有限公司);200 μL手动移液

器(德国艾本德股份公司);正己烷(色谱纯)购自美国天地有限公司;四氯化碳(红外光谱纯)购自天津傲然精细化工研究院;无水硫酸钠(分析纯)购自上海试四赫维化工有限公司;硅酸镁(分析纯)购自天津傲然精细化工研究院;正己烷中石油类标准溶液(浓度1 000 mg/L±5%,批号011002z81116)购自北京海岸鸿蒙标准物资公司;四氯化碳中石油类标准溶液(浓度1 000 mg/L±2%,批号435916)购自环保部标准样品研究所;机油(0W-40)购自埃克森美孚公司;方向机油(202)购自德国潘东兴公司;机动车制动液(DOT 4),购自德国保时捷汽车股份有限公司。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取方式对测定的影响

石油类是水污染物排放标准中常见的控制项目,影响石油类测定结果的主要因素包括萃取剂种类及用量、萃取方式、萃取时间等。就同一种类萃取试剂而言,萃取方式的不同,可能会对石油类的测定结果产生影响。

为了考察萃取方式对石油类测定结果可能的影响,按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91—2002)的要求,分别采集地表水(湖水、湿地、河水)和废水(污水厂)样品,同时以车用机油等成品油配制成为实验样品,选择紫外分光光度法和红外分光光度法分别对地表水和废水等各类不同组成水体石油类样品采用震荡萃取和射流萃取两种方式进行比对测定。

#### 2.1.1 地表水和废水样品

地表水和废水样品分别按照水样测定步骤进行,测得结果见表1。

表1 地表水和废水样品测定结果比较

Table 1 Comparison of determination results of surface water and wastewater samples

| 项目                            | 萃取方式                      | 地表水样品(杭州) |      |      | 废水样品(浙江某污水厂) |      |
|-------------------------------|---------------------------|-----------|------|------|--------------|------|
|                               |                           | 西湖        | 西溪湿地 | 万塘河  | 进口           | 出口   |
| 紫外法测定结果/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 震荡萃取                      | 0.02      | 0.04 | 0.05 | 1.71         | 0.10 |
|                               | 射流萃取                      | 0.02      | 0.04 | 0.05 | 1.76         | 0.12 |
| 不同萃取方式相对偏差/%                  |                           | 0         | 0    | 0    | 1.4          | 9.1  |
|                               | 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 0.02      | 0.04 | 0.05 | 1.74         | 0.11 |
| 红外法测定结果/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 震荡萃取                      |           | 0.02 | 0.04 | 2.17         | 0.08 |
|                               | 射流萃取                      | -         | 0.02 | 0.04 | 2.19         | 0.08 |
| 不同萃取方式相对偏差/%                  |                           | 0         | 0    | 0    | 0.5          | 0    |
|                               | 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> ) | -         | 0.02 | 0.04 | 2.18         | 0.08 |
| 测定结果相对偏差/%                    |                           |           | 33.3 | 0    | 11.0         | 15.8 |

#### 2.1.2 含成品油配制样品

含成品油水样配制用品测定步骤:分别取适量

机油、方向机油和机动车刹车液倒入锥形瓶,加入5 g硅酸镁,置于回旋式振荡器上,振荡20 min,静置

后过滤至烧杯中,准确称取 100 mg 过滤液分别用正己烷或四氯化碳定容至 100 mL,其浓度值为 1 000 mg/L。取 1 000 mL 实验室纯水,以该标准

样品分别配制不同浓度的溶液,按照样品测定步骤分别用不同萃取方式进行分析,测得结果见表 2。

表 2 成品油配制样品测定结果比较

Table 2 Comparison of determination results of refined oil preparation samples

| 样品                            | 萃取方式 | 机油浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |       | 方向机油浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |       | 刹车液浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |       |
|-------------------------------|------|----------------------------|-------|------------------------------|-------|-----------------------------|-------|
|                               |      | 0.100                      | 0.200 | 0.100                        | 0.200 | 0.100                       | 0.200 |
| 紫外法测定结果/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 震荡萃取 | 0.057                      | 0.132 | 0.040                        | 0.104 | 0.035                       | 0.089 |
|                               | 射流萃取 | 0.059                      | 0.136 | 0.044                        | 0.108 | 0.039                       | 0.094 |
| 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )     |      | 0.058                      | 0.134 | 0.042                        | 0.106 | 0.037                       | 0.092 |
| 相对偏差/%                        |      | 1.7                        | 1.5   | 4.8                          | 1.9   | 5.4                         | 2.7   |
| 相对误差/%                        |      | -42.0                      | -33.0 | -58.0                        | -47.0 | -63.0                       | -54.0 |
| 红外法测定结果/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 震荡萃取 | 0.107                      | 0.210 | 0.093                        | 0.185 | 0.105                       | 0.209 |
|                               | 射流萃取 | 0.110                      | 0.214 | 0.096                        | 0.189 | 0.110                       | 0.213 |
| 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )     |      | 0.108                      | 0.211 | 0.094                        | 0.187 | 0.108                       | 0.211 |
| 相对偏差/%                        |      | 1.4                        | 0.9   | 1.6                          | 1.1   | 2.3                         | 0.9   |
| 相对误差/%                        |      | 8.0                        | 5.5   | -6.0                         | -6.5  | 8.0                         | 5.5   |
| 测定结果相对偏差/%                    |      | 30.1                       | 22.3  | 38.2                         | 27.6  | 49.0                        | 39.3  |

综合分析表 1 和表 2 可见,不同萃取方式测定地表水、废水和实验室自行配制的模拟水样时同种方法测定结果相对偏差均小于 10%,对测定结果无明显影响,但两种测定方法测定结果存在较大差异,其中地表水测定结果最大相对偏差为 33.3%,废水为 15.8%,实验室自行配制样品达到 49.0%,但红外分光光度法测定结果较之紫外分光光度法与标准样品理论浓度值更为接近,即使用红外分光光度法测定水样石油类可以获得更高的准确度,这一方面可能是与不同水体中石油类的来源、组成和分布不尽相同有关,但主要应是因为两种方法的测定原理存在较大差异,即红外分光光度法测定的是物质 CH<sub>2</sub> 基团、CH<sub>3</sub> 基团和芳香环基团中 C—H 键的伸缩振动(波数为 2 930、2 960 和 3 030 cm<sup>-1</sup>),灵敏度高且不受油品影响,而紫外分光光度法测定的是带有共轭双键(C=C—C=C)的化合物或带有苯环的

芳香族化合物,且由于不同油品特征吸收峰位置存在差异(偏离 225 nm)导致其测定结果数据可比性较差。

## 2.2 测定方法的影响

### 2.2.1 紫外分光光度法

#### 1) 标准曲线的绘制

准确移取 5.00 mL 正己烷中石油类标准溶液于 50 mL 容量瓶中,使用正己烷定容配制浓度为 100 mg/L 的标准使用液,准确移取上述标准使用液 0、0.25、0.50、1.00、2.00 和 4.00 mL 于 6 个 25 mL 容量瓶中,用正己烷稀释至标线,摇匀,得到标准系列溶液的浓度分别为 0、1.00、2.00、4.00、8.00 和 16.0 mg/L。在波长 225 nm 处,使用 2 cm 石英比色皿,正己烷作参比,测定各标准溶液的吸光度。以石油类标准溶液浓度(mg/L)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,建立标准曲线详见表 3。

表 3 紫外分光光度法测定石油类标准曲线和相关系数

Table 3 Standard curves and correlation coefficients of petroleum (UV)

| 项目                           | 0                      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 标准溶液浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 0.00                   | 1.00  | 2.00  | 4.00  | 8.00  | 16.0  |
| 响应值                          | 0.000                  | 0.046 | 0.095 | 0.189 | 0.382 | 0.751 |
| 回归方程及相关系数                    | $Y=0.047X+0, r=0.9999$ |       |       |       |       |       |

由表 3 可见,紫外分光光度法测定石油类的线性关系良好,相关系数大于 0.999。

#### 2) 样品测定

将已酸化至 pH≤2 的水样全部转移至分液漏斗中,量取 25.0 mL 正己烷洗涤采样瓶后,一并转移至分液漏斗中,充分振摇 2 min,静置分层后,将下层水相全部转移至量筒中,测量样品水相体积并

记录。将上层正己烷萃取液转移至已加入 3 g 无水硫酸钠的锥形瓶中,盖紧瓶塞,振摇数次,静置,然后将正己烷萃取液通过硅酸镁吸附柱,弃去前 2~3 mL 滤液,待测。

以盐酸将实验纯水酸化至 pH≤2 代替样品,按上述步骤制备空白试样。

按照标准曲线建立的相同步骤,在波长 225 nm

处,使用2 cm石英比色皿,以正己烷作参比,测定试样和空白试样的吸光度,计算水样中石油类的质量浓度。

## 2.2.2 红外分光光度法

### 1) 校正系数检查

分别量取5.00 mL和10.00 mL四氯化碳中石油类标准储备溶液于100 mL容量瓶中,用四氯化碳定容,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、5.00和

20.00 mL浓度为100 mg/L的四氯化碳中石油类标准溶液于100 mL容量瓶中,用四氯化碳定容,摇匀,石油类标准溶液的浓度分别为2.5和20 mg/L。用四氯化碳作参比溶液,使用4 cm比色皿,于2 930、2 960、3 030 cm<sup>-1</sup>处分别测量2.5、20、50和100 mg/L的实际浓度值。如果实际测定值与标准值的相对误差在±10%以内,则校正系数可采用,实测校准系数结果见表4。

表4 石油类(红外法)校正系数检查结果

Table 4 Inspection results of correction coefficient of petroleum (infrared method)

| 编号                             | 浓度1  | 浓度2  | 浓度3  | 浓度4  | 浓度5 |
|--------------------------------|------|------|------|------|-----|
| 石油类浓度标准值/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 2.0  | 5.0  | 20.0 | 50.0 | 100 |
| 实测值/(mg·L <sup>-1</sup> )      | 2.15 | 5.20 | 19.3 | 51.8 | 102 |
| 相对误差/%                         | 7.5  | 4.0  | -3.5 | 3.6  | 2.0 |

由表4可见实际测定值与标准值的相对误差在均在±10%以内,校正系数可以采用。

### 2) 样品测定

将已酸化至pH≤2的水样全部转移至分液漏斗中,量取25.0 mL四氯化碳洗涤采样瓶后,一并转移至分液漏斗中,充分振荡3 min,期间经常开启旋塞排气,静置分层后,将下层四氯化碳萃取液转移至已加入3 g无水硫酸钠的锥形瓶中,盖紧瓶塞,振摇数次,静置,将上层水相全部转移至量筒中,测量样品体积并记录。再将四氯化碳萃取液通过硅酸镁吸附柱,弃去前5 mL滤液,待测。

以盐酸将实验纯水酸化至pH≤2代替样品,按上述步骤制备空白试样。

将待测萃取液转移至4 cm石英比色皿中,以四氯化碳作参比液,于2 930、2 960、3 030 cm<sup>-1</sup>处测

量,计算水样中石油类的质量浓度。

## 2.3 方法特性参数测定

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168—2010)<sup>[4]</sup>的要求,对紫外分光光度法和红外分光光度法测定地表水中石油类方法的检出限、测定下限、精密度以及准确度等进行测定。

### 2.3.1 方法检出限及测定下限

分别取7个以盐酸溶液酸化至pH≤2的实验纯水,按照紫外分光光度法和红外分光光度法测定石油类水样的步骤进行测定,计算7次平行测定结果的标准偏差S,依MDL=t<sub>(n-1, 0.99)</sub>×S公式计算方法检出限,以4倍检出限为测定下限。

紫外分光光度法和红外分光光度法检测限测定结果分别见表5和表6。

表5 紫外法检出限测定结果

Table 5 Determination of detection limit of ultraviolet method(n=7)

/(mg·L<sup>-1</sup>)

| 项目        | 测定值   |       |       |       |         |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|
|           | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.005   | 0.004 | 0.007 |
| 萃取液中石油类浓度 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.005   | 0.004 | 0.007 |
| 测定值       | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.005   | 0.004 | 0.007 |
| SD        |       |       |       |       | 0.001 4 |       |       |
| 检出限       |       |       |       |       | 0.004   |       |       |
| 测定下限      |       |       |       |       | 0.016   |       |       |

由表5和表6可见,当取样体积为500 mL,萃取剂体积为25.0 mL,使用2 cm比色皿时紫外分光光度法检出限为0.004 mg/L,测定下限为0.016 mg/L;当取样体积为1 000 mL,萃取剂体积为25.0 mL,使

用4 cm比色皿时,红外分光光度法检出限为0.004 mg/L,测定下限为0.016 mg/L,两种方法无明显差异,都能满足《地表水环境质量标准》I~III类地表水的水质监测要求(0.05 mg/L)。

表 6 红外分光光度法检出限测定结果

Table 6 Determination result of detection limit of infrared method( $n=7$ )/(mg·L<sup>-1</sup>)

| 项目        | 测定值                                       |  |  |  |  |  |  |
|-----------|---|--|--|--|--|--|--|
| 萃取液中石油类浓度 | 0.248 0.294 0.305 0.398 0.325 0.289 0.350 |  |  |  |  |  |  |
| 测定值       | 0.006 0.007 0.008 0.010 0.008 0.007 0.009 |  |  |  |  |  |  |
| SD        | 0.0013                                    |  |  |  |  |  |  |
| 检出限       | 0.004                                     |  |  |  |  |  |  |
| 测定下限      | 0.016                                     |  |  |  |  |  |  |

### 2.3.2 方法精密度和准确度实验

向 1 000 mL 空白水样中分别加入石油类标准使用液,配制成 2 组 6 个石油类浓度为 0.05 mg/L

和 1.00 mg/L 的加标测试样品,按照两种样品分析方法进行测定,计算每个浓度值 6 次测定结果的精密度和准确度,结果见表 7 和表 8。

表 7 紫外分光光度法精密度和准确度测定结果

Table 7 Ultraviolet spectrophotometry precision and accuracy determination results( $n=6$ )

|                            |                                     |                               |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 配制浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 0.050                               | 1.00                          |
| 测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )  | 0.041 0.046 0.041 0.048 0.043 0.046 | 0.95 0.87 0.95 0.96 0.88 0.92 |
| 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )  | 0.044                               | 0.92                          |
| 相对标准偏差/%                   | 6.6                                 | 4.2                           |
| 加标回收率/%                    | 82.0~96.0                           | 87.0~96.0                     |

表 8 红外分光光度法精密度和准确度测定结果

Table 8 Infrared spectrophotometry precision and accuracy determination results( $n=6$ )

|                            |                                     |                               |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 配制浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 0.050                               | 1.00                          |
| 测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )  | 0.045 0.046 0.042 0.047 0.046 0.041 | 0.94 0.88 0.96 0.95 0.90 0.97 |
| 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )  | 0.044                               | 0.93                          |
| 相对标准偏差/%                   | 5.5                                 | 3.8                           |
| 加标回收率/%                    | 82.0~94.0                           | 88.0~97.0                     |

由表 7 和表 8 可见,实验室加标测试样品紫外分光光度法测定结果相对标准偏差为 4.2%~6.6%,加标回收率为 82.0%~96.0%,红外分光光度法相对标准偏差为 3.8%~5.5%,加标回收率为 82.0%~97.0%,两种测定方法的精密度和准确度结果相近,均可满足水样中石油类监测的质量要求。

## 3 结论

对紫外分光光度法和红外分光光度法测定地表水中石油类的方法进行比较,表明两种方法的检出限、测定下限、精密度和准确度无明显差异。在测定实际样品时,不同萃取方式对测定结果无明显影响,但由于两种方法的测定原理不同,加之石油类在各个水体中组成、分布不同,导致两种方法测定结果存在较大差异。此外,鉴于所选油品类别的代表性,在以紫外分光光度法测定实验室用成品油配制的测试样品时,出现石油类测定结果不能完全反映实际样品真实浓度的情况,也体现出紫外分光光度法对于较复杂水体石油类样品测定存有缺陷。

## 参考文献

- [1] 纪巍. 石油类污染物对水体生态环境的危害[J]. 化工中间体, 2014(11):6~12.  
JI Wei. Damage of petroleum pollutants to water eco-environment [J]. Chemical Intermediates, 2014 (11): 6~12.
- [2] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB3838—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2002.  
State Environmental Protection Administration, Standardization Administration of the People's Republic of China. Surface water environmental quality standard: GB3838—2002 [S]. Beijing: Standards Press of China,2002.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则:HJ168—2010[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.  
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical guidelines for standardization and revision of environmental monitoring and analysis methods: HJ 168—2010 [S]. Beijing: China Environmental Science Press,2010.