

关于红外光度法测定水体中 石油类物质的一些问题

姚梦婵、林大泉、王灵芝、王俊芝

(石油部抚顺石油炼制研究所)

红外分光光度法(简称红外法)测定水中石油是以石油烃中甲基($-\text{CH}_3$)、次甲基($-\text{CH}_2$)的对称伸缩振动在波长3.4微米处的特征吸收为基础。该方法简便快速、测定值可比性强,但在标准油选择上存在不少问题。本文考察了不同油类的消光系数,研究了引起消光系数变化的主要因素,提出了采用混合石油烃作为环境监测的标准油,并探讨了用 5 A° 分子筛动态吸附法分别测定石油和动、植物油。

一、标准油品的选定

石油系一个组成复杂的混合物,其组成随原油性质、加工工艺而异,本文从各炼油厂排水中萃取出油份测定其消光系数,结果列入表1。

各炼油厂污水净化设施出水中油品的消光系数*

表 1

取 样 地 点	加 工 原 油	消光系数 (升/毫克·厘米)
兰州炼油厂隔油池	大庆、克拉玛依、玉门	0.00175
胜利炼油厂隔油池	孤岛油田	0.00171
南京炼油厂隔油池	孤岛油田	0.00167
东方红炼油厂隔油池	大庆、大港	0.00164
胜利炼油厂浮选池	孤岛油田	0.00170
东方红炼油厂浮选池	大庆、大港	0.00176
东方红炼油厂曝气池	大庆、大港	0.00160

※用Unicam SP-200型红外仪测定

虽然这些炼油厂加工的原油及加工工艺各不相同,但消光系数却具有较好的稳定性,与紫外、萤光法比较红外法测得值的可比性最好。

引起消光系数变化的主要因素为石油烃中芳烃含量的多少和石油馏分沸点的高低。消光系数随着芳烃含量的增加而显著降低,降低的趋势随油品性质的不同而异。

我国原油组份环烷和正构烷烃含量较高而芳烃少,就使本法的消光系数具有更好的稳定性。

石油馏分沸点的高低,即石油烃中碳原子数的多少对消光系数亦有影响。一些正构烷烃每相差一个碳原子将使消光系数产生约2%偏差。

由于各种油类的消光系数不可能完全相同,故在确定消光系数时标准油的选择应尽可能选用与污染源相同的油品,但在环境监测中,这点往往无法做到。本文测定了一些油类的光密度-浓度曲线,如图1。国内一些单位常采用某种成品油作为条件性的标准油样。但各炼厂生产的同牌号成品油由于原料、加工工艺不同其组成各异,即使同一炼厂每批产品其组成也不完全相同故消光系数也不一样。不如采用方便易得、化学组成固定的烃类混合物作为条

件性的标准油。

由图1看出，美国采用的标准油（异辛烷：正十六烷：苯=37.5：37.5：25(V/V)）和日本采用的B重油其工作曲线是十分近似的。与我国炼厂污油比较则偏低较多，这点恰恰反映了我国原油中正构烷烃含量高、馏份较重、芳烃含量较低的特点。采用正十六烷：异辛烷：苯=65：25：10(V/V)的混合烃作为标准油，其消光系数与炼厂污油较为近似。

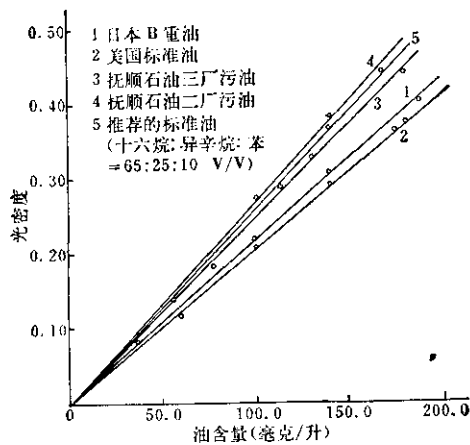


图 1 不同油类的光密度-浓度曲线

二、石油与动、植物油的分别测定

用红外法测定水体中石油由于动、植物油的干扰将产生正误差。为了将石油烃与动、植物油分别地进行测定，有资料采用活性氧化铝或矾土将石油烃和非烃进行分离，然后分别进行测定并用石油烃和脂类（非烃）命名以示区别。

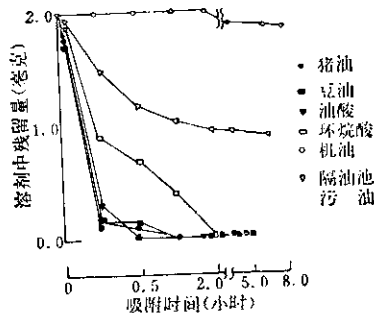


图 2 5A°分子筛对烃和非烃的吸附速度

本文取活化后的5A°分子筛对石油烃及非烃进行了吸附速度的考察见图2。表明它对动、植物油等非烃物质的吸附很快，约在0.5~1.0小时内完成，而对石油烃的吸附速度极慢在二小时后方开始有轻微吸附。据此建立了用5A°分子筛动态吸附法分别测定石油和动、植物油，该法具有简单快速的特点。同时用本法对一些工业污水和生活污水进行了烃和非烃的测定，结果列入表3。

石油烃和非烃的分别测定 (单位: 毫克/升)

表 2

样 品 来 源	石 油 烃	非 烃	样 品 来 源	石 油 烃	非 烃
沈抚灌渠	0.62	1.58	石油二厂催化车间排水	7.8	0.8
鞍山焦化厂脱酚水	4.2	29.0	石油二厂重整车间排水	8.4	1.8
石油一厂焦化车间排水	8.0	18.0	石油二厂蒸馏车间排水	61.5	6.1
石油一厂总排水	124.0	61.0	石油二厂焦化车间排水	15.9	11.8
石油二厂总排水	91.8	6.4	石油三厂总排水	17.9	1.2

三、准确度和精密度

取标准油样置于四氯化碳中配制成含油量为 1 毫克/毫升溶液, 准确吸取一定量的含油标液置于蒸馏水中剧烈振荡, 配制成已知浓度的含油水样, 测定油含量, 结果列入表 3, 其平均回收率大于 95%。另外从炼厂污水处理场排放口同时采取水样 10 瓶, 测定其油含量为 3.2 毫克/升, 相对标准偏差为 5%。

回 收 率 试 验

表 3

油 含 量 (毫克/升)		绝对误差 (毫克/升)	回 收 率 (%)
已 知 值	实 测 值		
1.0	0.9	-0.1	90.0
3.0	2.8	-0.2	93.3
5.0	5.0	0.0	100
10.0	9.8	-0.2	98.0
15.0	14.2	-0.8	94.7
20.0	19.0	-1.0	95.0

四、结 论

采用红外法测定水中石油, 由于消光系数较稳定, 近年已被国内外作为标准方法之一。但因该法系以甲基、次甲基的对称伸缩振动在波长 3.4 微米处的特征吸收为基础, 故凡是组成中含有该基团的物质都能一并被析出而产生正误差。本文基于 5A° 分子筛对烃和非烃在吸附速度上的差异建立了烃和非烃的分别测定法, 以消除环境中动、植物油带来的干扰。

在环境监测中油量甚微无法取得具有代表性标样。建议采用异辛烷: 正十六烷: 苯 = 25: 65: 10 (V/V) 的混合烃作为标准油样。

参 考 文 献

- [1] 陆婉珍、张寿增, 石油学报 1 (1), 92 (1980)。
- [2] 中国科学院环境化学研究所等, 环境污染分析方法, P 281-282、294, 科学出版社, 北京, 1980。
- [3] 章洛文、张鲁江等, 环境污染分析技术资料汇编, 第 2 集 P 257, 中国建筑工业出版社, 北京, 1980。
- [4] Mallevialle J Water Research, 8 (12), 1071-1075 (1974)。