

# 经验交流

## 荧光分光光度法测定工业废水中的油

刘均凯 陈小明

(湘潭市环境保护研究所)

目前对污染水体中油的测定,多采用重量法、紫外分光光度法和非分散红外法等分析方法。本文采用环己烷作萃取剂,用本所组装的荧光分光光度计测定钢铁厂焦化废水中的油,结果表明,用荧光分光光度法测定油,具有灵敏度高、干扰小等优点。

### 一、主要仪器和试剂

1. XTH—8291 型荧光分光光度计
2. 环己烷(分析纯)
3. 15# 机油,湘钢焦化现场焦油

### 二、分析步骤

取水样 400 毫升置于 500 毫升分液漏斗中,用盐酸或氢氧化钠调 pH 值为 4。吸取 20 毫升环己烷,分二次洗采样瓶,将洗涤液全部并入分液漏斗中。充分振摇 3 分钟,静止分层后,弃去下层水相。将分液漏斗下管塞入少许脱脂棉,将有机相放入荧光分光光度计的液池中。用 365 毫微米汞线激发,于 420 毫微米处测定其荧光相对强度,根据荧光相对强度从标准工作曲线上查出相应的油分浓度。

### 结果计算

$$\text{油(毫克/升)} = \frac{C_{\text{标}} \times V_{\text{萃}}}{V_{\text{样}}}$$

式中,  $C_{\text{标}}$ ——从标准曲线中查出相应的含油浓度;

$V_{\text{萃}}$ ——萃取液体积(毫升);

$V_{\text{样}}$ ——被测水样体积(毫升)。

### 三、结果与讨论

#### 1. 萃取剂的选择

分别测绘石油醚、正己烷、环己烷等萃取剂的荧光光谱图(图 1)。比较各萃取剂的荧光光谱,选择在样品测试波长下,荧光强度最小的试剂作为萃取剂,以降低测试空白值,提高灵敏度。

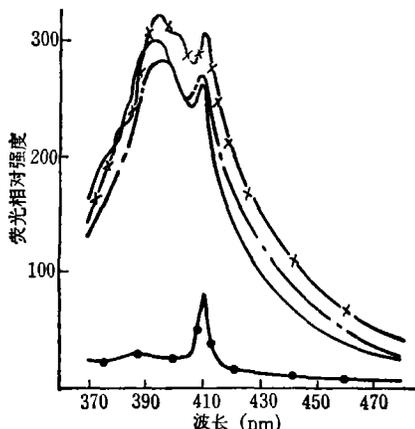


图 1 萃取剂荧光光谱图

—×—×—石油醚 —·—·—正己烷  
—环己烷(广州) —·—·—环己烷(上海)

从图 1 可看出,环己烷(上海)荧光强度最小,是一种比较理想的萃取剂。

#### 2. pH 值的影响和萃取率

用加标回收法测试相同水样在不同 pH 值条件下,油含量的波动情况,并计算环己烷萃取油的一次萃取率(见表 1)。

从表 1 可以看出,水样 pH 值在 1—12 范围内对油份测试影响不大。考虑实际样品中酸碱度的差异,确定测试水样的 pH 值为 4。

表 1 pH 值的影响

水样 pH 值	1	2	3	4	5	7	8	10	12
标准油加入量 (mg/l)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
标准油测定值 (mg/l)	4.83	4.88	4.78	4.88	4.76	4.80	4.78	4.83	4.78
一次萃取率(%)	96.6	97.6	95.6	97.6	95.1	96.1	95.6	96.6	95.6

表 2 干扰试验结果

干扰物加入量 (mg/l)	油测得量 (mg/l)	回收率 %	干扰物加入量 (mg/l)	油测得量 (mg/l)	回收率 %	干扰物加入量 (mg/l)	油测得量 (mg/l)	回收率 %
Zn <sup>++</sup> 5.00	0.25	100	Cu <sup>++</sup> 5.00	0.25	100	硝基苯 0.25	0.25	100
7.50	0.25	100	7.50	0.25	100	1.25	0.23	92
10.00	0.24	96	10.00	0.25	100	2.50	0.23	92
12.50	0.25	100	12.50	0.25	100	5.00	0.18	72
Cd <sup>++</sup> 5.00	0.25	100	Fe <sup>+++</sup> 5.00	0.25	100	25.00	0.09	36
7.50	0.25	100	7.50	0.24	96	50.00	0.05	20
10.00	0.25	100	10.00	0.24	96	75.00	0.03	12
12.50	0.25	100	12.50	0.24	96	100.00	0.02	8
苯 5.00	0.24	96	正庚烷 5.00	0.23	92	苯胺 5.00	0.25	100
25.00	0.24	96	25.00	0.24	96	25.00	0.23	92
50.00	0.24	96	50.00	0.24	96	50.00	0.24	96
75.00	0.24	96	75.00	0.24	96	75.00	0.23	92
100.00	0.24	96	100.00	0.25	100	100.00	0.22	88
酚 5.00	0.25	100	乙酸 5.00	0.25	100	萘 1.25	0.26	104
25.00	0.25	100	25.00	0.24	96	2.50	0.24	96
50.00	0.25	100	50.00	0.24	96	5.00	0.23	92
75.00	0.25	100	75.00	0.24	96	12.50	0.19	76
100.00	0.25	100	100.00	0.25	100	25.00	0.17	68

试验表明,用环己烷萃取油,一次萃取率高于 95%。

### 3. 干扰试验

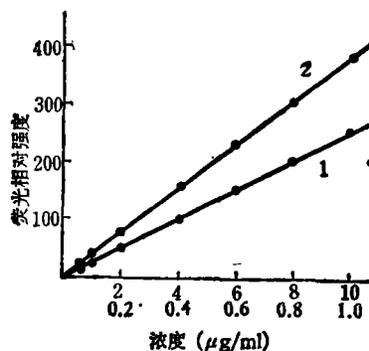
表 2 列出了多种无机物和有机物对油份测定的干扰情况,标准油加入量为 0.25 毫克/升。

从表 2 可以看出,在油份测定中硝基苯含量高于 2.5 毫克/升有负干扰,萘含量高于 5 毫克/升有负干扰,苯胺含量高于 75 毫克/升有负干扰,其他物质对油测定没有干扰。

### 4. 线性范围测试

配制浓度为 0.05—1.0 毫克/升和 0.5—10.0 毫克/升的 15<sup>#</sup> 机油的标准系列,浓度为 0.5—10.0 毫克/升的湘钢焦油标准系列,测

试其荧光相对强度,绘制标准工作曲线(图 2,图 3)

图 2 15<sup>#</sup> 机油工作曲线

- 1 0.05—1.0 mg/l 标准系列  
2 0.5—10.0 mg/l 标准系列

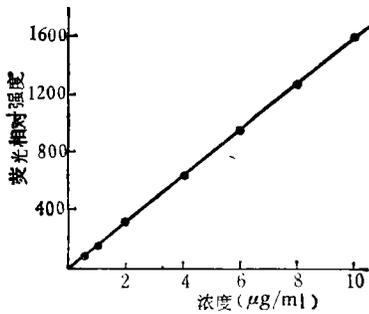


图3 焦油工作曲线

从图2,图3可看出,荧光分光光度法测油的线性范围为0.01—10毫克/升。

5. 灵敏度测试

在荧光分光光度计高灵敏度档的条件下,测定浓度为0.05毫克/升的15#机油的荧光强度读数为15±2,0.02毫克/升的15#

机油的荧光强度读数为6±2,其信号强度为噪音的三倍。荧光分光光度法测15#机油的灵敏度为0.001毫克/升。

6. 精密度测试

由于同时采集多个相同含油量的水样比较困难,我们采取自来水加现场油标的方法来进行方法精密度试验。表3为湘钢现场焦油的平行样测试结果。

荧光分光光度法测定现场焦油精密度为4.93±0.02毫克/升。

7. 标准回收率测试

由于测油水样的平行样采集比较困难,我们将两只采样瓶瓶口并在一起同时放入废水排放口,采集等量的两个水样做标准回收试验,结果见表4。

表3 平行测定结果

样 号	1	2	3	4	5	6	7	8
焦油量 (mg/l)	5	5	5	5	5	5	5	5
测定结果 (mg/l)	4.91	4.94	4.92	4.92	4.95	4.94	4.95	4.91
平均结果 (mg/l)	4.93							
回收率(%)	98.2	98.8	98.4	98.4	99.0	98.8	99.0	98.2
平均回收率(%)	98.6							
标准偏差 (mg/l)	±0.02							
相对标准偏差(%)	±0.34							

表4 回收率试验

水样名称	油标浓度 (mg/l)	样品测定值 (mg/l)	(标+样)测定值(mg/l)	回收率(%)
湘钢焦化废水	2	4.12	6.17	102.5
湘钢炼铁废水	2	2.98	4.87	95.0
柴油机厂废水 1# 池	2	1.55	3.53	99.0
柴油机厂废水 3# 池	2	0.76	2.44	84.0
湘钢工农闸废水	2	0.91	2.67	88.0

从表4可以看出,尽管测油水样的平行样采集比较困难,用荧光分光光度法测得的结果标准回收率在84—102.5% (包括采样误差)。

实验结果表明,用荧光分光光度法测定

工业废水中油的分析方法是可行的。其方法灵敏度可达0.001毫克/升(15#机油),线性范围为0.01—10毫克/升,环己烷一次萃取率大于95%,标准回收率在84—102.5%范围内,相对标准偏差为±0.34%,能够满足环

境监测需要。

### 参 考 文 献

[1] 荻原 一芳, 化学工场(日), 19(4), 92(1975)。

[2] 黄贤智等, 厦大科技, 3, 27(1982)。

[3] 曾北危, 环境分析化学, 148 页, 湖南人民出版社, 1975 年。

[4] 上海市卫生防疫站, 环境保护检验, 127—128 页, 上海人民出版社, 1976 年。

## 几种常见还原物质共存时六价铬的直接比色分析

周 良 才

(长沙市环境保护研究所)

二苯碳酰二肼比色法是目前通用的微量六价铬的化学分析方法。该法操作简便, 灵敏度高、选择性好。缺点是易受还原物质的干扰。六价铬氧化性能的强弱和酸碱度有密切的关系。在强酸条件下六价铬是一种很强的氧化剂, 但在中性或碱性条件下(特别是在室温下)它却是一种很弱的氧化剂, 可以和一些还原性物质如亚硫酸根、硫代硫酸根等共存不发生化学反应。在环境监测与科研工作有时会遇到既有六价铬又有还原性物质的水样。若直接用二苯碳酰二肼比色法分析, 由于分析试液是强酸性的(一般酸度为 0.2N)六价铬就会被还原, 不能得出正确结果或无法测定。

经过反复试验, 我们摸索出在二苯碳酰二肼比色法试液中加入过硫酸铵为氧化剂破坏还原物质(同时降低试液酸度至 0.04N 以提高发色稳定性), 不必分离可直接测定与还原物质共存的六价铬。随还原物质浓度不同, 该法灵敏度接近或低于二苯碳酰二肼比色法, 在 0—20 微克  $\text{Cr}^{6+}$ /50 毫升范围内, 六价铬浓度与最大光密度的线性关系良好。

### 一、试剂

1. 0.25% 二苯碳酰二肼丙酮溶液 称取 0.25 克二苯碳酰二肼溶于 50 毫升丙酮中, 待溶解后加水 50 毫升, 放入棕色瓶中置于冰箱内保存。如溶液变色, 重新配制。

2. 10% 中性过硫酸铵溶液 称取 5.0 克分析纯过硫酸铵以水溶解, 用 20% 氢氧化钠中和使 pH 为 7—8, 定容至 50 毫升, 置于冰箱中保存可用半月。

3. 其他 见参考文献<sup>[1]</sup>。

### 二、分析步骤

1. 标准曲线法 根据水样含  $\text{Cr}^{6+}$  浓度取适量水样于 50 毫升比色管中, 加 1.0 毫升 10% 中性过硫酸铵溶液, 加水稀至刻度。加 1.0 毫升 0.25% 二苯碳酰二肼丙酮溶液, 摇匀。加 2.0 毫升 1N 硫酸, 摇匀后立即用 2 厘米比色皿、540 毫微米波长、蒸馏水为空白, 测定最大光密度值。取适量  $\text{Cr}^{6+}$  标准溶液, 用同法测定最大光密度, 同时测试剂空白光密度值。

2. 标准加入法 按 1 所述, 测定样品最大光密度值。另取一份水样置于 50 毫升比色管中, 加 1.0 毫升 10% 中性过硫酸铵溶液, 适量已知  $\text{Cr}^{6+}$  标准溶液, 加水至刻度。以下操作同 1, 测定最大光密度值。

### 三、分析结果

为了验证本法的可靠性与精密性, 我们做了如下的对照分析。

1. 用二苯碳酰二肼比色法和本法同时测定不含活性还原物质的水样①和②, 用前法测定  $\text{Cr}^{6+}$  的含量分别为 1.05 毫克/升和 9.63 毫克/升, 用本法测定结果分别为 1.05