

关于测定地表水石油类中正己烷透光率的探讨

谢国清

肇庆市德庆生态环境监测站

DOI:10.12238/eep.v6i4.1802

[摘要] 作为一种萃取剂,正己烷具有高挥发性、高脂溶性,并有强蓄积作用。紫外分光光度法测定水中石油类时,正己烷需在使用前测定其透光率,透光率大于90%方可使用,否则需脱芳处理。使用不同规格的石英比色皿测得的透光率各不相同。为了确保分析数据的可靠,通过检验标准方法采取的质量保证措施和质量控制步骤,确认萃取剂(正己烷)是否符合实验分析的要求。

[关键词] 石油类; 紫外分光光度法; 正己烷; 透光率; 比色皿; 检验; 分析; 样品

中图分类号: S753.51+1 **文献标识码:** A

Discussion on Determining the Transmittance of n-Hexane in Petroleum in Surface Water

Guoqing Xie

Deqing Ecological Environment Monitoring Station

[Abstract] As an extractant, n-hexane is highly volatile, highly fat-soluble and has a strong accumulation effect. When using ultraviolet spectrophotometry to determine petroleum in water, the transmittance of n-hexane needs to be measured before use. Only when the transmittance exceeds 90% can it be used, otherwise it needs to be dearomatized. The transmittance measured using different specifications of quartz cuvettes varies. In order to ensure the reliability of the analysis data, quality assurance measures and quality control steps are taken through inspection of standard methods to confirm whether the extractant (n-hexane) meets the requirements of experimental analysis.

[Key words] petroleum; ultraviolet spectrophotometry; n-hexane; transmittance; cuvette; tests; analysis; samples

《水质石油类的测定紫外分光光度法(试行)》(HJ970-2018)具有操作简易、检出限低、灵敏度高特点,广泛适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。因此,方法对萃取剂^[1]透光率的要求比较高。正己烷^[2]作为萃取剂,在使用前于波长225nm处,以实验用水^[3]做参比测定其透光率,透光率大于90%方可使用,否则需用硫酸将正己烷萃洗10分钟,弃去硫酸相,重复同样操作,直至硫酸相近无色,再用蒸馏水萃洗3次,至透光率大于90%^[3]。

根据规范要求,测定石油类配备2cm石英比色皿。使用1cm石英比色皿测定透光率时可以达到(90%)要求,而使用2cm石英比色皿测定正己烷透光率时,通常会遇到测定的透光率不能达到要求的90%的现象。在这种情况下,所购买的正己烷是否可以用于水样的分析?接下来,通过标准曲线建立、准确度测试、精密密度测试、检出限和测定下限测试、实际样品测试,检验正己烷是否适用于实验分析。

1 主要仪器、试剂和材料

紫外分光光度计(型号:UV752N 唯一编号:F-004-02)、多

功能回旋振荡器(型号:GH-100 唯一编号:F-068-01)、箱式电炉(型号: SX2-4-10A唯一编号:F-067-01)、棕色硬质玻璃瓶(500ml)、分液漏斗(具聚四氟乙烯旋钮1000ml)、六孔小漏斗(Φ40mm)、硅酸镁过滤棉(Φ40mm×1mm、Φ40mm×2mm)、购买市售石油类标准贮备液(批号:448705, ρ=1000mg/L)和石油类标准物质(批号:337307, 6.67±0.80mg/L)、正己烷(环保级)、无水硫酸钠(分析纯)、硅酸镁(分析纯60-100目)、盐酸(ρ=1.19g/ml 优级纯)、硫酸(ρ=1.84g/ml分析纯)、无水乙醇(分析纯)、实验室用水(蒸馏水)。

2 正己烷检验记录

表1 测定正己烷的透光率 (%)

次数	1	2	3	4	5	6	平均值
1cm 比色皿	91.2	91.1	91.3	91.2	91.2	91.0	91.17
2cm 比色皿	82.9	83.1	82.8	82.7	82.7	82.3	82.75

在波长225nm下,以水作参比,分别使用1cm和2cm的石英比

色皿测定正己烷透光率。表1数据显示，当使用1cm石英比色皿时，其透光率平均值为91.17%，当使用2cm石英比色皿时，其透光率平均值为82.75%。

3 检验方法与结果讨论

在pH<2的条件下，样品中的油类物质被正己烷萃取，萃取液经无水硫酸钠脱水，再经硅酸镁吸附去除动植物油类等极性物质后，于225nm波长处测定吸光度，在油类含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律^[4]。

3.1标准曲线建立^[5]

将石油类贮备液稀释成100mg/L的标准使用液，准确移取0.00ml、0.25ml、0.50ml、1.00ml、2.00ml和4.00ml的石油标准使用液于6个25ml的容量瓶中，用正己烷稀释至标线，得到标准系列的浓度分别为0.00mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、4.00mg/L、8.00mg/L和16.0mg/L。在波长225nm处，使用2cm石英比色皿，以正己烷作参比，测定吸光度。以石油类浓度(mg/L)为横坐标，以相应的吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。表2结果表明，标准曲线回归方程 $y=0.0459x+0.0032$ ，线性相关系数 $r=0.9999$ ($r>0.999$)，石油类浓度在0.00~16.0mg/L时，线性关系优良。

表2 标准曲线的建立

标准溶液浓度(mg/L)	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	16.0
减空白后响应值(A-A0)	0.000	0.048	0.095	0.189	0.376	0.735

3.2准确度检验

吸取1ml水质石油类(紫外法)标准样品(批号:337307,定值 6.67 ± 0.80 mg/L)于20ml容量瓶,用正己烷定容至刻度线,连续比色6次,记录吸光度并计算结果。根据表3结果显示,测定值均在定值范围内,相对误差为7.0%(符合10%的要求)。

表3 石油类有证标准物质准确度测试结果 (mg/L)

次数	1	2	3	4	5	6	平均值
测定浓度	6.18	6.23	6.20	6.18	6.20	6.20	6.20

3.3精密度检验

取水样石油类(紫外法)标准样品(批号:337307,定值 6.67 ± 0.80 mg/L),平行测定6次,做平行样测定。如表4所示,结果的相对标准偏差为1.8%,符合标准($\leq 10\%$)要求。

表4 石油类有证标准物质精密度测试结果 (mg/L)

次数	1	2	3	4	5	6	RSD(%)
测定浓度	6.18	6.23	6.20	6.18	6.20	6.20	1.8

3.4检测限和测定下限检验

以实验用水为空白试样,按照技术导则[6]的方法步骤,对空白试样进行7次测定,计算7次石油类质量浓度测定结果的平

均值、标准偏差S,按照检出限 $MDL=S\times 3.143$,计算得其检出限。测定下限为检出限的4倍。测试结果如表5所示。空白试样的石油类质量浓度 ρ (mg/L)按照公式(1)计算:

$$\rho = \frac{(A-a)\times V_1}{b\times V} \quad (1)$$

式中: ρ —水中石油类质量浓度,mg/L;A—试样的吸光度值;a—标准曲线的截距;V1—萃取液体积,ml;b—标准曲线斜率;V—水样体积,ml。

表5 检出限和测定下限测试结果

序号	样品编号	萃取液体积(ml)	取样体积(ml)	样品吸光度A	样品浓度(mg/L)
1	空白试样1	25	495	0.006	0.003
2	空白试样2	25	496	0.006	0.003
3	空白试样3	25	495	0.006	0.003
4	空白试样4	25	497	0.006	0.003
5	空白试样5	25	496	0.005	0.002
6	空白试样6	25	496	0.006	0.003
7	空白试样7	25	497	0.007	0.004
8	平均值x(mg/L)				0.006
9	标准偏差S				0.003
10	t值				3.143
11	检出限MDL(mg/L)				0.002
12	测定下限(mg/L)				0.008

3.5实际样品检验

(1)空白试验

空白试验按照公式(1)计算,其结果应低于方法测定下限0.04mg/L。

(2)实际样品测定

按照地表水采集和保存要求[7],分别采集西江流域某断面实际样品1、西江流域一级支流某断面实际样品2进行测定,实际样品中石油类的质量浓度 ρ (mg/L)测试结果按照公式(2)计算:

$$\rho = \frac{(A-A_0-a)\times V_1}{b\times V} \quad (2)$$

式中: ρ —水中石油类质量浓度,mg/L;A—试样的吸光度值;A0—空白试样的吸光度值;a—标准曲线的截距;V1—萃取液体积,ml;b—标准曲线斜率;V—水样体积,ml。

表6 检实际样品测试结果

序号	样品	萃取液体积 (ml)	取样体积 (ml)	样品吸光 度 A	空白吸光 度 A ₀	A- A ₀	样品浓度 (mg/L)
1	空白试样	25	496	0.006	0.006	/	0.01L
2	实际样品 1	25	509	0.014		0.008	0.01L
3	实际样品 1 (现场空白)	25	496	0.006		/	0.01L
4	实际样品 2	25	501	0.009		0.003	0.01L
5	实际样品 2 (现场空白)	25	496	0.006		/	0.01L

测试结果如表6所示。

4 结论

检验结果表明,标准曲线回归方程的相关系数、准确度的相对误差、精密度的相对标准偏差、检测限、测定下限、空白试验结果,均符合HJ970-2018水质石油类的测定紫外分光光度法的质量管理要求,实际样品分析的结果可信度高。综上所述,正己烷使用前于波长225nm下,以实验用水作参比测定透光率,使用1cm石英比色皿测得透光率大于91%,适用于样品分析;使用2cm石英比色皿测得透光率大于82%,亦适用于样品分析。

[参考文献]

[1]柴诚敬主编.化工原理[M].下册北京:高等教育出版社,2006.1.

[2]肖畴阡,宋光泉主编.有机化学[M].广州:中山大学出版社,1996.3.

[3]宋光泉主编.通用化学实验技术[M].下册广州:广东高等教育出版社,1999.3.

[4]生态环境部.HJ970-2018水质石油类的测定紫外分光光度法(试行)[S].北京:中国环境科学出版社,2018.10.

[5]董元彦主编.无机及分析化学[M].北京:科学出版社,2000.6.

[6]生态环境部.HJ168-2020环境监测分析方法标准制订技术导则[S].北京:中国环境科学出版社,2020.12附录A.1.1.

[7]国家环境保护总局编委会编.水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2009.2.