HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 637-2012

代替GB/T 16488-1996

水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法

Water quality- Determination of petroleum oils and animal and vegetable oils- Infrared spectrophotometry

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2012-02-29发布　　2012-06-01实施

环　境　保　护　部　发布

目　次

前　言 II
警告 1
1　适用范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　方法原理 1
5　试剂和材料 1
6　仪器和设备 2
7　样品 2
8　分析步骤 3
9　结果计算与表示 5
10　精密度和准确度 6
11　质量保证和质量控制 6
12　废物处理 6
13　注意事项 6

前　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中石油类和动植物油类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中石油类和动植物油类的红外分光光度法。

本标准是对《水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法》（GB/T 16488-1996）的修订。

本标准首次发布于 1996 年，原标准起草单位为中国石油化工总公司环境监测总站，本次为第一次修订。本次修订的主要内容如下：

——增加了总油的定义；

——修改了无水硫酸钠和硅酸镁的处理条件；

——修改了样品体积的测量方法；

——修改了样品的萃取条件和萃取液脱水方式；

——删除了絮凝富集萃取内容；

——删除了非分散红外光度法内容。

自本标准实施之日起，国家环境保护标准《水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法》（GB/T 16488-1996）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：长春市环境监测中心站。

本标准验证单位：吉林省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、大连市环境监测中心、吉林省产品质量监督检验院和吉林省出入境检验检疫局技术中心。

本标准环境保护部 2012 年 2 月 29 日批准。

本标准自 2012 年 6 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法

警告：四氯化碳毒性较大，所有操作应在通风橱内进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中石油类和动植物油类的红外分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中石油类和动植物油类的测定。

当样品体积为 1000 ml，萃取液体积为 25 ml，使用 4cm 比色皿时，检出限为 0.01mg/L，测定下限为 0.04mg/L；当样品体积为 500 ml，萃取液体积为 50 ml，使用 4cm 比色皿时，检出限为 0.04mg/L，测定下限为 0.16mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款，凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91　　地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164　　地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

总油　total oil

指在本标准规定的条件下，能够被四氯化碳萃取且在波数为 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质，主要包括石油类和动植物油类。

3.2

石油类　petroleum

指在本标准规定的条件下，能够被四氯化碳萃取且不被硅酸镁吸附的物质。

3.3

动植物油类　animal and vegetable oils

指在本标准规定的条件下，能够被四氯化碳萃取且被硅酸镁吸附的物质。当萃取物中含有非动植物油类的极性物质时，应在测试报告中加以说明。

4 方法原理

用四氯化碳萃取样品中的油类物质，测定总油，然后将萃取液用硅酸镁吸附，除去动植物油类等极性物质后，测定石油类。总油和石油类的含量均由波数分别为 2930 cm^{-1}（CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动）、2960 cm^{-1}（CH_3 基团中的 C—H 键的伸缩振动）和 3030 cm^{-1}（芳香环中 C—H 键的伸缩振动）谱带处的吸光度 A_{2930}、A_{2960}、A_{3030} 进行计算，其差值为动植物油类浓度。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为蒸馏水或同

等纯度的水。

5.1 盐酸（HCl）：ρ=1.19g/ml，优级纯。

5.2 正十六烷：光谱纯。

5.3 异辛烷：光谱纯。

5.4 苯：光谱纯。

5.5 四氯化碳：在 2800 cm^{-1}~3100 cm^{-1} 之间扫描，不应出现锐峰，其吸光度值应不超过 0.12（4cm 比色皿、空气池做参比）。

5.6 无水硫酸钠

在 550℃下加热 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

5.7 硅酸镁：60~100 目

取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置于马弗炉内 550℃下加热 4h，在炉内冷却至约 200℃后，移入干燥器中冷却至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，按 6%（m/m）比例加入适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约 12h 后使用。

5.8 石油类标准贮备液：ρ=1000 mg/L，可直接购买市售有证标准溶液。

5.9 正十六烷标准贮备液：ρ=1000 mg/L

称取 0.1000g 正十六烷（5.2）于 100ml 容量瓶中，用四氯化碳（5.5）定容，摇匀。

5.10 异辛烷标准贮备液：ρ=1000 mg/L

称取 0.1000g 异辛烷（5.3）于 100ml 容量瓶中，用四氯化碳（5.5）定容，摇匀。

5.11 苯标准贮备液：ρ=1000 mg/L

称取 0.1000g 苯（5.4）于 100ml 容量瓶中，用四氯化碳（5.5）定容，摇匀。

5.12 吸附柱

内径 10mm，长约 200mm 的玻璃柱。出口处填塞少量用四氯化碳（5.5）浸泡并晾干后的玻璃棉，将硅酸镁（5.7）缓缓倒入玻璃柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度约为 80mm。

6 仪器和设备

6.1 红外分光光度计：能在 3400 cm^{-1} 至 2400 cm^{-1} 之间进行扫描，并配有 1cm 和 4cm 带盖石英比色皿。

6.2 旋转振荡器：振荡频数可达 300 次/min。

6.3 分液漏斗：1000ml、2000 ml，聚四氟乙烯旋塞。

6.4 玻璃砂芯漏斗：40ml，G-1 型。

6.5 锥形瓶：100 ml，具塞磨口。

6.6 样品瓶：500 ml、1000 ml，棕色磨口玻璃瓶。

6.7 量筒：1000 ml、2000 ml。

6.8 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 和 HJ/T164 的相关规定进行样品的采集。用 1000ml 样品瓶采集地表水和地下水，用 500 ml 样品瓶采集工业废水和生活污水。采集好样品后，加入盐酸（5.1）酸化至 pH≤2。

7.2 样品的保存

如样品不能在 24h 内测定，应在 2~5℃下冷藏保存，3d 内测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 地表水和地下水

将样品全部转移至 2000ml 分液漏斗中，量取 25.0 ml 四氯化碳（5.5）洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗中。振荡 3min，并经常开启旋塞排气，静置分层后，将下层有机相转移至已加入 3g 无水硫酸钠（5.6）的具塞磨口锥形瓶中，摇动数次。如果无水硫酸钠全部结晶成块，需要补加无水硫酸钠，静置。将上层水相全部转移至 2000ml 量筒中，测量样品体积并记录。

向萃取液中加入 3g 硅酸镁（5.7），置于旋转振荡器上，以 180~200rpm 的速度连续振荡 20min，静置沉淀后，上清液经玻璃砂芯漏斗过滤至具塞磨口锥形瓶中，用于测定石油类。

注 1：地表水和地下水中动植物油类的测定可参照工业废水和生活污水的测定步骤（7.3.2）。

7.3.2 工业废水和生活污水

将样品全部转移至 1000ml 分液漏斗中，量取 50.0ml 四氯化碳（5.5）洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗中。振荡 3min，并经常开启旋塞排气，静置分层后，将下层有机相转移至已加入 5g 无水硫酸钠（5.6）的具塞磨口锥形瓶中，摇动数次。如果无水硫酸钠全部结晶成块，需要补加无水硫酸钠，静置。将上层水相全部转移至 1000ml 量筒中，测量样品体积并记录。

将萃取液分为两份，一份直接用于测定总油。另一份加入 5g 硅酸镁（5.7），置于旋转振荡器上，以 180~200rpm 的速度连续振荡 20min，静置沉淀后，上清液经玻璃砂芯漏斗过滤至具塞磨口锥形瓶中，用于测定石油类。

注 2：石油类和动植物油类的吸附分离也可采用吸附柱法，即取适量的萃取液过硅酸镁吸附柱（5.12），弃去前 5ml 滤出液，余下部分接入锥形瓶中，用于测定石油类。

7.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照试样的制备步骤（7.3）制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 校准

8.1.1 校正系数的测定

分别量取 2.00ml 正十六烷标准贮备液（5.9）、2.00ml 异辛烷标准贮备液（5.10）和 10.00 ml 苯标准贮备液（5.11）于 3 个 100ml 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 20mg/L、20mg/L 和 100mg/L。

用四氯化碳（5.5）做参比溶液，使用 4cm 比色皿，分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处的吸光度 A_{2930}、A_{2960}、A_{3030}。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度均符合公式(1)，由此得出的联立方程式经求解后，可分别得到相应的校正系数 X，Y，Z 和 F。

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F}) \quad (1)$$

式中：

ρ——四氯化碳中总油的含量，mg/L；

A_{2930}、A_{2960}、A_{3030}——各对应波数下测得的吸光度；

X、Y、Z——与各种 C-H 键吸光度相对应的系数；

F——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 2930 cm^{-1} 与 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

对于正十六烷和异辛烷，由于其芳香烃含量为零，即 $A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} = 0$，则有：

$$F = A_{2930}(H) \Big/ A_{3030}(H) \quad (2)$$

$$\rho(H) = X \cdot A_{2930}(H) + Y \cdot A_{2960}(H) \quad (3)$$

$$\rho(I) = X \cdot A_{2930}(I) + Y \cdot A_{2960}(I) \quad (4)$$

由公式（2）可得 F 值，由公式（3）和（4）可得 X 和 Y 值。

对于苯，则有：

$$\rho(B) = X \cdot A_{2930}(B) + Y \cdot A_{2960}(B) + Z[A_{3030}(B) - \frac{A_{2930}(B)}{F}] \quad (5)$$

由公式（5）可得 Z 值。

式中：

$\rho(H)$——正十六烷标准溶液的浓度，mg/L；

$\rho(I)$——异辛烷标准溶液的浓度，mg/L；

$\rho(B)$——苯标准溶液的浓度，mg/L。

A_{2930}（H）、A_{2960}（H）、A_{3030}（H）——各对应波数下测得正十六烷标准溶液的吸光度；

A_{2930}（I）、A_{2960}（I）、A_{3030}（I）——各对应波数下测得异辛烷标准溶液的吸光度；

A_{2930}（B）、A_{2960}（B）、A_{3030}（B）——各对应波数下测得苯标准溶液的吸光度；

可采用姥鲛烷代替异辛烷、甲苯代替苯，以相同方法测定校正系数。

注 3：红外分光光度计出厂时如果设定了校正系数，可以直接进行校正系数的检验。

8.1.2 校正系数的检验

分别量取 5.00 ml 和 10.00ml 的石油类标准贮备液（5.8）于 100ml 容量瓶中，用四氯化碳（5.5）定容，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 50mg/L 和 100mg/L。分别量取 2.00 ml、5.00ml 和 20.00ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准溶液于 100ml 容量瓶中，用四氯化碳（5.5）定容，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 2mg/L、5mg/L 和 20mg/L。

用四氯化碳（5.5）做参比溶液，使用 4cm 比色皿，于 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处分别测量 2mg/L、5mg/L、20mg/L、50mg/L 和 100mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A_{2930}、A_{2960}、A_{3030}，按照公式（1）计算测定浓度。如果测定值与标准值的相对误差在±10%以内，

则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

注 4：用标准物质配制标准溶液时，使用正十六烷、异辛烷和苯，按 65：25：10（V/V）的比例配制混合烃标准物质；使用正十六烷、姥鲛烷和甲苯，按 5：3：1（V/V）的比例配制混合烃标准物质。以四氯化碳作为溶剂配制所需浓度的标准溶液。

8.2 测定

8.2.1 总油的测定

将未经硅酸镁吸附的萃取液转移至 4cm 比色皿中，以四氯化碳（5.5）作参比溶液，于 2930 cm^{-1}、 2960 cm^{-1}、 3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 $A_{1.2930}$、$A_{1.2960}$、$A_{1.3030}$，计算总油的浓度。

8.2.2 石油类浓度的测定

将经硅酸镁吸附后的萃取液转移至 4cm 比色皿中，以四氯化碳（5.5）作参比溶液，于 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 $A_{2.2930}$、$A_{2.2960}$、$A_{2.3030}$，计算石油类的浓度。

8.2.3 动植物油类浓度的测定

总油浓度与石油类浓度之差即为动植物油类浓度。

注 5：当萃取液中油类化合物浓度大于仪器的测定上限时，应在硅酸镁吸附前稀释萃取液。

8.3 空白试验

以空白试样代替试样，按照与测定（8.2）相同步骤进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 总油的浓度

样品中总油的浓度 ρ_1（mg/L），按照公式（6）进行计算。

$$\rho_1 = [X \cdot A_{1.2930} + Y \cdot A_{1.2960} + Z(A_{1.3030} - \frac{A_{1.2930}}{F})] \cdot \frac{V_0 \cdot D}{V_W} \quad (6)$$

式中：

ρ_1——样品中总油的浓度，mg/L；

X、Y、Z、F——校正系数；

$A_{1.2930}$、$A_{1.2960}$、$A_{1.3030}$——各对应波数下测得萃取液的吸光度；

V_0——萃取溶剂的体积，ml；

V_w——样品体积，ml；

D——萃取液稀释倍数；

9.1.2 石油类的浓度

样品中石油类的浓度 ρ_2（mg/L），按公式（7）进行计算。

$$\rho_2 = [X \cdot A_{2.2930} + Y \cdot A_{2.2960} + Z(A_{2.3030} - \frac{A_{2.2930}}{F})] \cdot \frac{V_0 \cdot D}{V_W} \quad (7)$$

式中：

ρ_2——样品中石油类的浓度，mg/L；

$A_{2.2930}$、$A_{2.2960}$、$A_{2.3030}$——各对应波数下测得经硅酸镁吸附后滤出液的吸光度；

其他参数——见公式（6）。

9.1.3 动植物油类的浓度

样品中动植物油类的浓度 ρ_3（mg/L）按公式（8）计算。

$$\rho_3 = \rho_1 - \rho_2 \quad (8)$$

式中：

ρ_3——样品中动植物油类的浓度，mg/L。

9.2 结果表示

当测定结果小于 10mg/L 时，结果保留两位小数；当测定结果大于等于 10 mg/L 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对石油类浓度为 0.05 mg/L、0.50 mg/L 和 2.00 mg/L 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为 10.0%～11.8%、4.6%～9.1%、2.4%～4.8%；实验室间相对标准偏差分别为：4.6%、3.3%和 1.6%；重复性限为 0.01 mg/L、0.09 mg/L 和 0.19 mg/L；再现性限为 0.02 mg/L、0.10mg/L 和 0.21mg/L。

10.2 准确度

5 家实验室分别对石油类浓度为 0.01～5.29 mg/L 的实际样品进行了加标分析测定，石油类加标量为 0.10～5.00mg/L 时，加标回收率为 75%～119%。

实验室内进行了石油类空白加标分析测定，加标量为 0.10mg～837 mg 时，加标回收率为 78%～103%。

实验室内进行了动植物油类空白加标和实际样品加标分析测定，动植物油类加标量为 0.05～923 mg，加标回收率为 77%～115%。

11 质量保证和质量控制

每批样品分析前，应先做方法空白实验，空白值应低于检出限。

12 废物处理

样品分析过程中产生的四氯化碳废液应存放于密闭容器中，妥善处理。

13 注意事项

萃取液经硅酸镁吸附剂处理后，由极性分子构成的动植物油类被吸附，而非极性的石油类不被吸附。某些含有如羰基、羟基的非动植物油类的极性物质同时也被吸附，当样品中明显含有此类物质时，应在测试报告中加以说明。