

新疆维吾尔自治区地方标准

DB 65/T 4369—2021

水质 石油类的测定 荧光光度法

Water quality-Determination of petroleum oils-Fluorescence spectrophotometric
method

2021 - 06 - 22 发布

2021 - 09 - 01 实施

目 次

前言 II

1 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 仪器设备 2

7 样品 2

8 分析步骤 3

9 结果计算与表示 4

10 质量保证和质量控制 4

11 废弃物的处理 4

12 注意事项 4

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由新疆维吾尔自治区生态环境厅提出。

本文件由新疆维吾尔自治区生态环境厅归口并组织实施。

本文件起草单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站。

本文件主要起草人：李媛、李刚、施玉格、段小燕、李新琪、刘政印、马莹、管雪丽、吐拉别克·吐逊江、马超、綦振华、苏前。

本文件实施应用中的疑问，请咨询新疆维吾尔自治区生态环境监测总站。

对本文件的修改意见建议，请反馈至新疆维吾尔自治区市场监督管理局（新疆乌鲁木齐市天山区新华南路167号）、新疆维吾尔自治区生态环境厅（乌鲁木齐市南湖西路215号）、新疆维吾尔自治区生态环境监测总站（乌鲁木齐市科学一街428号）。

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 联系电话：0991-2817197；传真：0991-2311250；邮编：830004

新疆维吾尔自治区生态环境厅 联系电话：0991-4165377；传真：0991-4165385；邮编：830063

新疆维吾尔自治区生态环境监测总站 联系电话：0991-3830929；传真：0991-3843405；邮编：830011

水质 石油类的测定 荧光光度法

1 范围

本文件规定了荧光光度法测定水中石油类的术语和定义、方法原理、试剂和材料、仪器设备、样品采集、样品保存、试样制备、分析步骤、结果计算与表示、质量保证和质量控制、废弃物的处理和注意事项的要求。

本文件适用于地表水、地下水和工业废水中石油类的测定。

注：当取样体积为500 mL，萃取体积为50 mL，使用10 mm石英比色皿时，方法的检出限为0.009 mg/L，测定下限为0.036 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验用水规格和试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石油类 petroleum oil

在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能够被正己烷萃取且不被硅酸镁吸附，在激发波长为275 nm，发射波长为315 nm处有荧光响应的物质。

4 方法原理

在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，用正己烷萃取样品中油类物质，经无水硫酸钠脱水后，再将萃取液用硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质，其中石油类物质经激发光源照射，分子产生跃迁，当分子从激发态返回基态的振动能级时，以荧光形式释放吸收的能量发出荧光。荧光强度在一定浓度范围内与水中石油类的含量成正比。

5 试剂和材料

警示：实验中所使用的正己烷具有一定毒性，标准溶液配制、样品制备以及测定过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

5.1 试剂

- 5.1.1 本文件实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的三级水标准。
- 5.1.2 试验中所需试剂及制品，在没有注明其他要求时，应按 GB/T 603 中规定的制备或使用市售溶液。
- 5.1.3 盐酸(HCl)：优级纯；浓度为 1.19 g/mL。
- 5.1.4 正己烷(C_6H_{14})：色谱纯。
- 5.1.5 无水乙醇：色谱纯。
- 5.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：分析纯。于 550 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。
- 5.1.7 硅酸镁($MgSiO_3$)：分析纯（60 目~100 目）。于 550 °C 下灼烧 4 h，冷却后称取适量硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，按 6% (m/m) 的比例加入适量蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置 12 h，备用。
- 5.1.8 石油类标准贮备液：浓度为 1000 mg/L。直接购买市售正己烷体系适用于荧光光度法测定的有证标准物质。
- 5.1.9 石油类标准使用液：浓度为 100 mg/L。吸取 10.00 mL 浓度为 1000 mg/L 石油类标准贮备液于 100 mL 容量瓶中，用正己烷定容，摇匀，临用现配。

5.2 材料

- 5.2.1 玻璃棉：用正己烷浸洗并晾干，置于干燥玻璃瓶中，备用。
- 5.2.2 硅酸镁吸附柱：将内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃层析柱出口处填塞少量玻璃棉，再将硅酸镁缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度约为 80 mm。

6 仪器设备

- 6.1 采样瓶：500 mL 棕色硬质广口玻璃瓶。
- 6.2 荧光光度计：激发波长 250 nm~700 nm；发射波长 250 nm~700 nm。
- 6.3 马弗炉。
- 6.4 比色皿：10 mm 石英荧光比色皿。
- 6.5 分液漏斗：1000 mL，聚四氟乙烯旋塞。
- 6.6 量筒：1000 mL，50 mL。
- 6.7 比色管：50 mL，具塞磨口。
- 6.8 水平振荡器：振荡频率每分钟 0 次~300 次。
- 6.9 离心机：配备玻璃离心管。
- 6.10 锥形瓶：100 mL，具塞磨口。
- 6.11 容量瓶：50 mL。

7 样品

7.1 样品的采集

样品应按照 HJ/T 91、HJ 91.1 和 HJ/T 164 中规定的要求进行采集。用 500 mL 棕色硬质广口玻璃瓶采集地表水、地下水及工业废水，加入盐酸溶液酸化至 $pH \leq 2$ 。

7.2 样品的保存

样品应按照HJ 493中规定的要求进行保存,如样品不能在24 h内测定,应在0℃~4℃下冷藏保存,3 d内测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 萃取

将样品全部转移至1000 mL分液漏斗中,量取50 mL正己烷洗涤样品瓶后,全部转移至分液漏斗中。充分振摇2 min,期间经常开启旋塞排气,静置分层后,将下层水相全部转移至1000 mL量筒中,测量水样体积并记录。上层含有石油类的萃取液待脱水。

注1:如样品萃取过程中出现乳化现象,可在除去水相后的萃取液中滴加几滴无水乙醇破乳,若效果仍不理想,可采用离心、冷冻等方式进行破乳。

注2:可采用自动萃取装置代替手动萃取。

7.3.2 脱水

将上层萃取液转移至已加入3 g无水硫酸钠的锥形瓶中,迅速盖紧瓶塞并振摇数次,静置。若无水硫酸钠全部结晶成块,需适当补加无水硫酸钠直至不再结块。

7.3.3 吸附

向脱水后的萃取液中加入3 g硅酸镁,置于水平振荡器上,振荡20 min,静置沉淀。在玻璃漏斗底部垫上少量玻璃棉,将上清液过滤,待测。

可采用硅酸镁吸附柱法进行吸附。将脱水后的萃取液过硅酸镁吸附柱,弃去前2 mL~3 mL滤液,剩余流出液接入50 mL比色管中,待测。

7.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品,空白试样的制备应符合7.3中规定的要求。

8 分析步骤

8.1 标准曲线的绘制

准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL和10.00 mL浓度为100 mg/L石油类标准使用液于7个50 mL容量瓶,用正己烷稀释定容至刻度线,混匀。配制成标准系列,浓度分别为0.00 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.0 mg/L和20.0 mg/L。在激发波长为275 nm,发射波长为315 nm条件下,使用10 mm石英荧光比色皿,以正己烷作参比,测量荧光强度。以石油类浓度mg/L为横坐标,以荧光强度为纵坐标,建立标准曲线。

注:仪器参数按照仪器说明书推荐值进行设置。

8.2 试样的测定

试样按照8.1中规定的要求进行测定。

8.3 空白试样的测定

空白试样的测定应符合8.2中规定的要求。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

水中石油类的浓度 ρ (mg/L) 按照公式 (1) 计算:

$$\rho = \frac{(A-A_0-a) \times V_1}{b \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——水中石油类的浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

A ——试样的荧光强度, 无量纲;

A_0 ——空白试样的荧光强度, 无量纲;

a ——标准曲线的截距, 无量纲;

V_1 ——萃取液体积, 单位为毫升 (mL);

b ——标准曲线的斜率, 单位为荧光强度·升每毫克 (荧光强度·L/mg);

V ——水样体积, 单位为毫升 (mL)。

9.2 结果表示

当测定结果小于1 mg/L时保留位数与检出限一致, 大于等于1 mg/L时保留三位有效数字。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品应至少做两个实验空白, 以 ≤ 20 个样品为一批, 测试结果应低于方法检出限。

10.2 标准曲线

标准曲线回归方程的相关系数应 ≥ 0.999 。

10.3 准确度

每批样品应至少分析一个空白加标样品, 以 ≤ 20 个样品为一批, 加标回收率在80%~120%之间, 或至少分析一个有证标准物质/样品, 测定结果在给定的保证值范围内。

11 废弃物的处理

试验中所产生的所有废液和其他废弃物应集中密封存放, 并附警示标志, 委托有资质单位集中处理。

12 注意事项

12.1 每次使用石英荧光比色皿前, 应检查其洁净度, 避免因比色皿壁玷污影响测定结果。

12.2 标准曲线的配制、样品及空白试样的制备所使用的正己烷应为同一品牌, 同一批次。

12.3 使用完的器皿应置于通风橱内挥干后清洗。