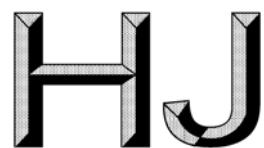


---

附件四：



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

代替GB/T 16488-1996

## 水质 石油类和动植物油类的测定

### 红外光度法

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

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发 布



# 目 次

前 言.....	II
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.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
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.....	7
12 废物处理.....	7
13 注意事项.....	7

## 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：

- 修改了方法的检出限和测定下限；
- 修改了水样体积的确定方法；
- 修改了萃取次数和萃取剂的用量；
- 修改了萃取液的脱水方法；
- 删除了非分散红外光度法测定内容。

本标准实施之日起，原国家环境保护局1996年4月26日批准、发布的国家环境保护标准《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、沈阳市环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心、大连市环境监测中心、吉林省产品质量监督检验院、吉林省出入境检验检疫局技术中心。

本标准环境保护部201□年□□月□□日批准。

本标准自201□年□□月□□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。

当取样体积为 1000 ml 时，使用比色皿为 4 cm，测定较清洁水体的检出限为 0.01mg/L，测定下限为 0.04mg/L；当取样体积为 500 ml，使用比色皿为 4 cm，测定受污染水体的检出限为 0.05mg/L，测定下限为 0.20mg/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 石油类 petroleum

在本方法规定的条件下，能够被四氯化碳萃取、不被硅酸镁吸附并且在波数为 2930  $\text{cm}^{-1}$ 、2960  $\text{cm}^{-1}$ 、3030  $\text{cm}^{-1}$  全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

### 3.2 动植物油类 animal and vegetable oils

在本方法规定条件下，能够被四氯化碳萃取并且被硅酸镁吸附的物质。

## 4 方法原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质，测定总萃取物，然后将萃取液用硅酸镁吸附，经脱除动植物油类等极性物质后，测定石油类。总萃取物和石油类的含量均由波数分别为 2930  $\text{cm}^{-1}$ （ $\text{CH}_2$  基团中 C—H 键的伸缩振动）、2960  $\text{cm}^{-1}$ （ $\text{CH}_3$  基团中的 C—H 键的伸缩振动）和 3030  $\text{cm}^{-1}$ （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，动植物油类的含量按总萃取物与石油类含量之差计算。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 盐酸，1+1。

5.2 硫酸，1+1。

5.3 正十六烷，光谱纯。

5.4 异辛烷，光谱纯。

5.5 苯，光谱纯。

5.6 四氯化碳：在  $2800\text{ cm}^{-1}$ - $3100\text{ cm}^{-1}$  之间扫描，其吸光度应不超过 0.03。

5.7 氯化钠，优级纯。

5.8 无水硫酸钠：在高温炉内  $300^{\circ}\text{C}$  下加热 2h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，干燥器内保存。

5.9 硅酸镁，60-100 目

取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内  $500^{\circ}\text{C}$  加热 2h，在炉内冷却至约  $200^{\circ}\text{C}$  后，移入干燥器中冷至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取干燥的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，加入 6% (m/m) 的蒸馏水，密塞并充分震荡数分钟，放置约 12h 后使用。

5.10 石油类标准物质，可直接购买市售国家认证的标准物质。

5.11 动植物油类标准油：

制备方法：在 500ml 三颈瓶中加入 300ml 的食用油（食用花生油、菜籽油或调和油等），插入量程为  $500^{\circ}\text{C}$  的温度计，先控制温度于  $120^{\circ}\text{C}$ ，敞口加热 30min，然后在其正上方安装一空气冷凝管，升温至  $300^{\circ}\text{C}$ ，回流 2h，即得标准油。

5.12 吸附柱：内径 10mm、长约 200mm 的玻璃层析柱

出口处填塞少量用萃取溶剂浸洗并晾干后的玻璃棉，将已处理好的硅酸镁缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为约 80mm。

## 6 仪器和设备

6.1 红外光度计，能在  $3100\text{ cm}^{-1}$  至  $2800\text{ cm}^{-1}$  之间进行扫描操作，具有 1cm 和 4cm 带盖石英比色皿。

6.2 分液漏斗，1000ml、2000 ml，不得使用油性润滑剂。

6.3 玻璃砂芯漏斗，G-1 型 40ml。

6.4 采样瓶，玻璃瓶，体积为 500 ml 或 1000 ml。

6.5 圆周式振荡摇床，转速可达 300rpm。

6.6 离心机，带 50 ml 玻璃离心管，转速可达 3000rpm。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T164 的相关规定进行水样的采集。

油类物质需要单独采样，不应在实验室内再分样。采样时，应连同表面水一并采集，清洁水体的采集使用 1000ml 采样瓶，受污染水体的采集可以使用 500 ml 采样瓶。当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时，应避免漂浮在水体表面的油膜层，在水面下 20~50cm 处取样。

注 1：当需要测定一段时间内油类物质的平均浓度时，应在规定的时间间隔分别采样后分别进行测定，特殊样品需要在测试报告中指出。

### 7.2 样品的保存

样品如不能在 24h 内测定，采样后加硫酸（5.2）酸化至  $\text{pH} \leq 2$ ，在 2~5°C 下冷藏保存，于 3 日内测定。

## 8 分析步骤

### 8.1 萃取

将采集好的水样全部转移到分液漏斗中，准确量取 25 ml 四氯化碳（5.6），用四氯化碳洗涤采样瓶，然后将四氯化碳全部转移到分液漏斗中，加约 20g 氯化钠（5.7），充分振荡 3min，并经常开启活塞排气，静置 5 min，萃取液分层，将下层四氯化碳萃取液转移到 100ml 锥形瓶中。如果萃取液发生严重乳化现象，需要使用离心机离心分离乳化液，转速 2000~2500rpm，离心 5min，将离心后的萃取液通过分液漏斗转移到 100ml 锥形瓶中。然后向锥形瓶中加入约 3~5g 无水硫酸钠（5.8），摇动锥形瓶约 2min，如果无水硫酸钠全部结晶成块，需要补加适量无水硫酸钠干燥萃取液。

将分液漏斗中上层水相转移到 500ml 或 1000ml 量筒中，确定水样的体积  $V_w$ 。

注 2：对于工业废水和生活污水等油类物质含量较高的水样，可以使用 50ml 四氯化碳进行萃取。

### 8.2 石油类和动植物油类总浓度的测定

将锥形瓶中的萃取液转移到 4cm 光程的比色皿中，以四氯化碳（5.6）作参比溶液，在  $3100 \text{ cm}^{-1}$  至  $2800 \text{ cm}^{-1}$  之间对萃取液进行扫描，在  $2930 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2960 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3030 \text{ cm}^{-1}$  处测

量萃取液的吸光度  $A_{1.2930}$ 、 $A_{1.2960}$ 、 $A_{1.3030}$ ，计算石油类和动植物油类的总浓度。测定后，将比色皿中的萃取液倒回锥形瓶中，用于石油类和动植物油类的吸附分离。

注 3：当萃取液的石油类和动植物油类的总浓度大于 100 mg/L 时，应稀释萃取液后重新测定。萃取液稀释操作应在石油类和动植物油类的吸附分离前进行。

### 8.3 石油类和动植物油类的吸附分离

石油类和动植物油类的吸附分离方法可以任选以下两种方法中的一种。

#### 8.3.1 层析柱吸附分离法

将萃取液通过硅酸镁吸附柱，弃去前约 5ml 的滤出液，余下部分接入玻璃瓶用于测定石油类。

#### 8.3.2 摇床振荡吸附分离法

直接向收集在 100ml 锥形瓶中的萃取液加入 3~5g 硅酸镁（5.9），置于圆周式摇床振荡器上，连续振荡 20min，摇动速度适中（约 180-200rpm），静置 5min，然后经玻璃砂芯漏斗过滤到玻璃瓶中用于测定石油类。

### 8.4 石油类的测定

在  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  处测量硅酸镁吸附后滤出液的吸光度  $A_{2.2930}$ 、 $A_{2.2960}$ 、 $A_{2.3030}$ ，并计算出石油类的含量。

### 8.4 动植物油类的测定

总萃取物含量与石油类含量之差即为动植物油类含量。

注：如果动植物油类的浓度大于 20mg/L，萃取液需要稀释，然后进行吸附分离。

### 8.5 校正系数的测定

以四氯化碳（5.6）为溶剂，分别配制 100mg/L 正十六烷，100mg/L 异辛烷和 400mg/L 苯溶液，用四氯化碳做参比溶液，使用 1cm 比色皿，分别测量正十六烷（H）、异辛烷（I）和苯（B）三种溶液在  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  处的吸光度  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ 。正十六烷、异辛烷和苯三种溶液在上述波数处的吸光度均服从于通用公式（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。

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

式中：

$\rho$  —— 萃取溶剂中化合物的含量，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  $2930\text{ cm}^{-1}$  与  $3030\text{ cm}^{-1}$  处的吸光度之比。

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

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

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

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

由公式 (2) 可得 F 值，由公式 (3) 和 (4) 可得 X 和 Y 值，其中  $\rho(H)$  和  $\rho(I)$  分别为测定条件下正十六烷和异辛烷的浓度 (mg/L)。

对于苯 (B) 则有：

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

由公式 (5) 可得 Z 值，其中 C(B) 为测定条件下苯的浓度 (mg/L)。

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

## 8.6 校正系数的检验

以四氯化碳 (5.6) 为溶剂，用石油类标准溶液配制成浓度为 1、5、10、20、40mg/L 的标准溶液。或分别准确量取纯正十六烷 (5.3)、异辛烷 (5.4) 和苯 (5.5)，按 6.5: 2.5: 1 的体积比例配成混合烃，使用时根据所需要的浓度，准确量取合适的混合烃，以四氯化碳 (5.6) 为溶剂配成适当浓度范围的混合烃标准系列溶液。

按 8.2 相同步骤，在  $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 、 $3030\text{ cm}^{-1}$  分别测量混合烃系列溶液的吸光度  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ ，按公式 (1) 计算混合烃系列溶液的浓度，并与配制值进行比较，如混合烃系列溶液浓度测定的回收率在 90%~110% 范围内，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。

## 8.7 空白试验

以实验用水代替水样，按照与样品测定相同步骤，进行萃取和测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

### 9.1.1 石油类和动植物油类的总浓度

水样中石油类和动植物油类的总浓度  $\rho_1$  (mg/L), 按公式 (6) 进行计算。

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

式中:

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;

$V_w$ ——水样体积, ml;

D——萃取液稀释倍数;

$l$ ——测定校正系数时所用比色皿的光程, cm;

L——测定水样时所用比色皿的光程, cm。

### 9.1.2 石油类的浓度

水样中石油类的浓度  $\rho_2$  (mg/L), 按公式 (7) 进行计算。

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

式中:

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

其他参数——参见公式 (6)。

### 9.1.3 动植物油类的浓度

水样中动植物油类的浓度  $\rho_3$  (mg/L) 按公式 (8) 计算。

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

式中:

$\rho_3$ ——水样中动植物油类的浓度, mg/L。

## 9.2 结果表示

计算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物质浓度为 0.05 mg/L、0.5 mg/L 和 2.0 mg/L 的统一样品进行

了测定，实验室内相对标准偏差为 2.4%~13.6%、1.0%~4.9%、0.2%~3.1%；实验室间相对标准偏差分别是：4.47%、1.94%和 0.36%；重复性限为 0.0096 mg/L、0.059 mg/L 和 0.035 mg/L；再现性限为 0.014 mg/L、0.077 mg/L 和 0.17 mg/L。

## 10.2 准确度

5 家实验室测定较清洁的地表水样，加入石油类标准物质，加标量为 0.10mg 时，加标回收率为 83.4%~98.3%；测定石油类浓度为 0.15 mg/L~5.29 mg/L 的工业废水和生活污水样品，加标量为 0.10mg~2.5 mg 时，加标回收率为 74.5%~119%；实验室内测定较清洁的地表水和工业废水，加入动植物油类标准油，加标量为 0.05mg~4.0 mg，加标回收率为 77.0%~115%。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 地表水和地下水样品每次分析之前，必须作试剂空白和方法空白实验，试剂空白和方法空白的测定值应低于测定下限。

11.2 每次分析之前，首先进行校正系数的检验（8.6），当校正系数通过检验后，可以进行样品的测定，否则，需要对校正系数进行重新测定（8.5）。

## 12 废物处理

样品分析过程中产生的四氯化碳废液严禁排入下水道，应放置在适当的密闭容器中保存，交由有处理资质的处理公司处理。

## 13 注意事项

当萃取物中含有非动植物油类的极性有机物质时，应在测试报告中加以说明。

---