

荧光分光光度法分析水中油

许建华 (南京市环境监测中心站)

测定水中油的方法很多,但荧光分光光度法灵敏度高,选择性好。因此,国内外采用荧光法来测定海洋、河流和污水中的微量油时有报导,笔者利用了有关资料,结合工作实际,探讨了荧光分光光度法分析水中油的方法。

一、主要仪器和试剂

1. 仪器

日立650—60型荧光分光光度计。

2. 试剂

(1)用石油醚(光学纯,经层析柱脱芳烃处理)作为荧光分析的溶剂,为了避免溶剂拉曼峰、瑞利峰及本底背景的干扰,选用二只配对石英比色皿,采用扣背景法作荧光谱图。

(2)标准油或标准油污

二、测定步骤

1. 样品处理

用盐酸(或氢氧化钠)把水样调PH至3~4,再将20~100毫升水样加入250毫升分液漏斗中,用5毫升石油醚萃取两次,合并有机相,定容到10毫升。

2. 仪器条件:

光源:氙灯;比色皿:10mm石英;方式:ENERGY;响应:2秒;激发狭缝:5nm;发射狭缝:5nm;光电倍增管:正常;扫描速度:120nm/min;激发波长:254nm、290nm、340nm;记录范围: $X \times 1$; $Y \times 1$ 。

3. 标准曲线绘制

准确称取0.1000克标准油(标准油污),

用石油醚定容于50毫升容量瓶中,摇匀,吸取2.5毫升,再定容至500毫升,此液为含油10微克/毫升的标准原液。分别吸取0.5、1.0、1.5、2.0和2.5毫升标准原液于10毫升容量瓶中,定容至刻度,摇匀。用290nm作激发波长(也可用254nm和340nm作激发波长,视具体油样而定,总之,所选的激发波长尽可能给出较多的荧光光谱信息)。把盛有石油醚的10mm石英皿置入光路,按下背景键,从300nm至500nm进行扫描。扫描结束后,按下扣除键,在这种状态下,扫描测定标准系列的每个样品,在350nm处(各种油的波长不一样)测定荧光强度(峰高,或者从仪器上直接读出荧光强度)作为定量依据。以荧光强度(F)为纵座标,油浓度(C)为横座标作图,或建立回归方程。

4. 样品测定

把样品的石油醚萃取液在相同的仪器条件下扫描测定,如果浓度很高,可稀释后再测定。同标准曲线进行比较。最后计算出水中油的浓度。

5. 计算

$$\text{水中含油量(毫克/升)} = \frac{Q \times V_1 \times \alpha}{V_2}$$

式中:Q——回归方程计算值(微克/毫升);

V_1 ——石油醚的定容体积(毫升);

V_2 ——所取水样体积(毫升);

α ——萃取液稀释倍数。

三、结果和讨论

1. 线性关系

标准系列荧光光谱见图 1，测定条件同前。油种为 11# 机油。图 1 荧光强度和浓度对应关系见表 1。由表 1 可见，回归方程线性较好，符合定量分析的要求。

表 1 荧光强度和浓度对应关系

荧光强度 F(mm)	39	77.5	112	150	180
浓度 C(mg/l)	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
回归方程	$F=70.9C+5.4$				
相关系数	$r=0.9992$				

2. 精密度、回收率和检出限

标准系列最高点 0.1 倍、0.5 倍和 0.9 倍浓度平行测定后计算得到的均值、标准偏差和变异系数以及这个浓度的加标回收率见表 2。精密度和回收率都比较高。

表 2

精密度和回收率试验结果(浓度: mg/l)

浓 度	平 行 测 定						X	S	Cr(g)	P(%)
0.1C	0.28	0.31	0.26	0.26	0.24	0.25	0.27	0.025	9.3	90.5
0.5C	1.26	1.23	1.30	1.28	1.26	1.24	1.26	0.026	2.0	92.3
0.9C	2.25	2.26	2.20	2.28	2.31	2.30	2.27	0.040	1.8	9.

仪器检出限可从两倍基线噪声对应的峰高算出，在上述测定条件下，仪器最低检出限为 0.02mg/l，若所取水样为 100 毫升，则可测得水中 2ppb 油。

当样品油浓度较高时，往往会产生荧光淬灭现象，此时荧光强度和光谱形状会明显改变，这是由于在高浓度时油中产生荧光的多环芳烃化合物形成了激发态复合物。大多数油的猝灭浓度为 10ppm，在此浓度以下，荧光光谱的形状不随浓度变化。因此荧光法

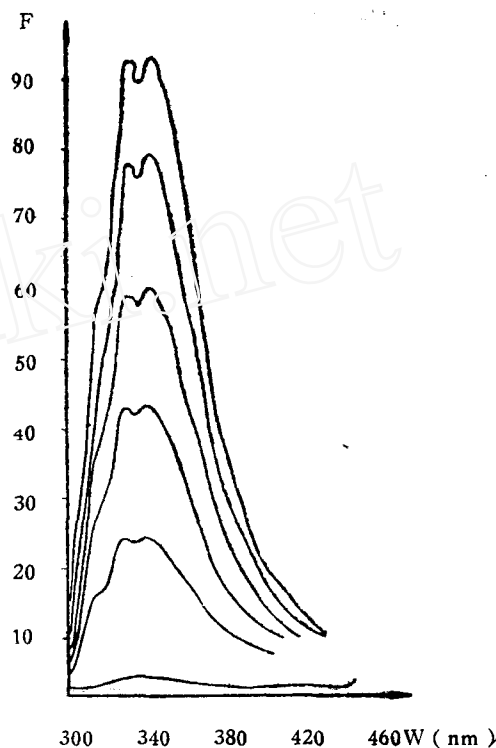


图 1 工作系列荧光光谱图

对油测定上限为 10ppm，若萃取液中油浓度超过 10ppm，就得稀释后再进行定性和定量分析。

3. pH 和温度的影响

水样的 pH 会影响荧光强度和光谱形态，碱性水样若不加酸调 pH 至 3~4，会使测定结果偏低，并且荧光光谱形改变给定性带来困难。如果水样 pH 低于 4 时，荧光光谱图与纯油基本一致，测定相对误差较小。

温度对荧光强度的影响也不容忽视，一

般温度升高, 荧光强度降低, 故要注意室内恒温, 每次做样, 需同时作工作曲线。

4. 几种常见油的鉴别

定量测定油中各组分可以鉴别油种, 但这种分析方法复杂、分析时间长、费用高。目前一般采用荧光“指纹”鉴别法。所谓荧光“指纹”是指不同的油种, 因为其组分不同, 在一定的实验条件下, 都有各自的特征荧光光谱。利用各种油的特征谱图(指纹)就可以较准确地鉴别油种。这种方法操作简单, 可靠性高, 为目前鉴别油种的主要方法。河流和湖泊中常见油有菜油、猪油、机油、汽油和煤油等。在上述测定条件下, 这些油的荧光光谱见图2。

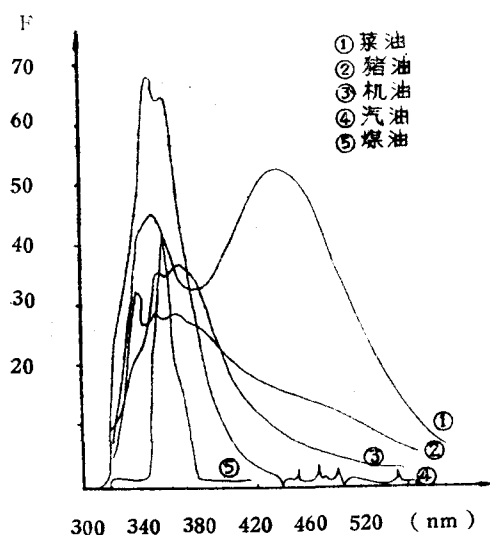


图2 一些常见油的荧光光谱

导数荧光光谱能分辨波长相近的谱线, 图3为几种常见油的一阶导数光谱(激发波长254nm), 由此可见它更能反应各种油的特征, 导数光谱对油的鉴别无疑是有效的。利用荧光光谱和荧光导数光谱“指纹”可以鉴定一些常见油种。

5. 荧光双比值联用分类法对油的鉴别

陈晖和黄舟在荧光比值法鉴别溢油的基础上, 在实验室内测试了可能造成污染的原油和国内外常用船舶燃料油、重油、以及润

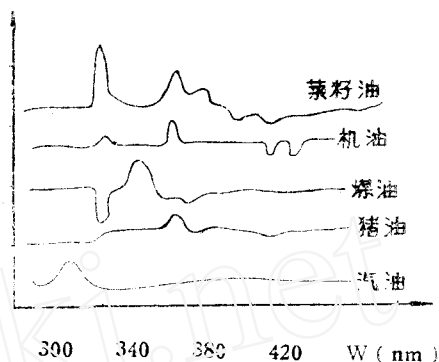


图3 荧光导数光谱

滑油34个油品, 采用 400/385nm、440/385nm (均在 $\lambda_{ex}340nm$) 双比值联用分类法对溢油的定性鉴别进行了初步探讨。^[1]

笔者在相同测定条件下测定了几种油的荧光双比值, 其数值同陈晖报导值基本一致(见表3)。故可直接使用“荧光双比值联用分类法对油的鉴别”之方法。该方法能区分油类, 不受微小浓度差导及猝灭浓度的影响, 在石油醚体系和环己烷系中所测比值具有可比性, 并在一定时间内不受风蚀干扰。

表3 实测值和文献报导值比较

油 品	400/385nm		440/385nm	
	文献	自测	文献	自测
20° 重柴油	0.86	0.83	0.29	0.26
14° 机油	0.84	0.87	0.34	0.30
1000# 燃料油	1.02	1.00	0.86	0.80

6. 标准油问题

除重量法外, 其它方法都要使用标准油。如果标准油选择不当, 会严重影响测定结果, 这是由于各种油因产地、炼制、馏份、添加剂等不同而引起光谱变化。用荧光法分析水中油时, 首先取一部分水样, 用石油醚萃取, 绘制荧光“指纹”, 确定油的品种, 然后用相应的纯油配成标准系列。如果从荧光“指纹”仍难以确定是何种油品(如

几种油混在一起)可以取1000~2000毫升水样加入分液漏斗中,加10毫升石油醚萃取三次,把石油醚相通过适量的无水硫酸钠一同并入干净的已知重量的蒸发皿中,置60℃水浴蒸去石油醚,擦干蒸发皿外的水分,然后置60℃烘箱中烘至恒重,蒸发皿增加的重量即为油的重量。用石油醚溶解后制得标准污油,配成一定浓度的标准系列,供分析测定用。南京市金川河标准污油工作系列见图4和表4。

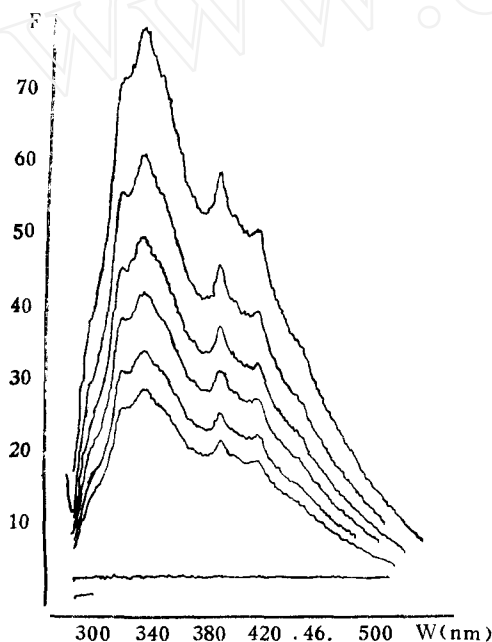


图4 金川河标准污油荧光光谱

表4 金川河标准污油工作系列

F(荧光强度)	2.30	2.78	3.51	4.20	5.23	6.80
C(mg/l)	0.25	0.75	1.50	2.25	3.50	5.25
回归方程	$F=0.894C+2.12$					
相关系数	$r=0.9996$					

油直接蒸发和油在溶剂中蒸发,对油的荧光光谱均无影响,这主要由于油中产生荧光的多环芳烃化合物是一种高沸点化合物,油在溶剂蒸发后,其荧光光谱没有改变,这就是从待分析水样中可直接提取标准污油的根据。

参 考 文 献

- [1] 陈晖、黄舟,荧光双比值联用分类法鉴别环境溢油的探讨,海洋环境科学,Vol.6, No.2, 1987。
- [2] 徐基衡,荧光光谱法鉴别海上溢油,海洋环境科学,Vol.2, No.2, 1983。
- [3] 黄舟,陈晖,PH值对荧光法测定水体中分散石油烃的影响,上海环境科学,Vol.6, No.3, 1987。
- [4] Qstgard K. and A. Jensen, Evaluation of direct fluorescence spectroscopy for monitoring aqueous Petroleum Solution. Intern. J. Environ. Anal. Chem. Vol. 14, PP 55~72, 1983。
- [5] 《环境污染分析方法》,科学出版社,1980。

(上接35页) 2.大量铁的干扰利用醋酸-钠进行铁、锰分离方法是有效的,能定量地分离出锰。

3.本方法的起扫电位选择有铬黑T峰出现的电位,起扫电位越正,锰的峰电流越大,若无铬黑T存在,无锰的峰电流。

4.若水体中含锰量低于0.1ppm时,必须取水样0.5—1毫升,此时应该多取一份水样进行加内标,利用内标计算消除基体效应。

参 考 文 献

- (1) 污染源统一监测分析方法编写组。

污染源统一监测分析方法,1983.P54;

- (2) 高小霞,自然科学,北京大学学报,1965;
- (3) Nightingale E.R. Anal Chem 1959, 31(146)。
- (4) 顾泉全,(化学分册)理化检验,1981, 17(23—25)
- (5) 陈梅安,中国环境科学,1982, 1(74)
- (6) 孟凡昌,武汉大学学报,1982, 4(89)
- (7) 安锦如,分析化学,1987, 3(220)