

文章编号: 1005—8893 (2003) 01—0020—04

炼油厂“三泥”污水中的微量油的直接测定^{*}

孙晓娟¹, 范洪波¹, 钟 景², 李 梅³

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏工业学院)

摘要: 采用表面活性剂和助表面活性剂将含油样品乳化成微乳液, 用紫外分光光度计直接在水相中进行了炼油厂“三泥”治理过程中污水中油含量的二阶导数法直接测定。考察了微乳剂的种类及用量, 盐酸、 S^{2-} 、 NO_3^- 、苯胺、苯酚等质量浓度对测定的影响。研究表明, 方法的线性范围 0~50 mg/L, 标准偏差 ≤ 0.001 , 相对标准偏差 $\leq 8.3\%$ 。加标回收率为 90.0%~101.7%, 经水样测定并与标准方法对照, 结果令人满意。

关键词: 二阶导数紫外分光光度法; 炼油厂“三泥”污水; 油的直接测定

中图分类号: O 657.3

文献标识码: A

炼油厂“三泥”是指隔油池池底沉积的油泥、浮选池投加絮凝剂后空气浮选时产生的浮渣和曝气生化单元的剩余活性污泥。“三泥”在治理过程中, 会产生一些含油废水^[1], 这种含油废水如果排入环境, 就会污染清洁的水体, 使水质恶化。如果用于灌溉, 则会破坏土壤结构, 造成农作物减产, 甚至颗粒无收。因而, 准确、快速监测“三泥”治理过程中废水中油的含量对环境保护以及评价治理的方法极为重要。

目前, 国家标准规定常用的测定水中矿物油的方法有: 质量法、红外法、紫外法。质量法是常用的方法, 它不受油品种类的限制, 但操作繁琐, 灵敏度低, 只适用于测定 10 mg/L 以上的含油水样。红外法是利用石油类物质的甲基 ($-CH_3$)、亚甲基 ($-CH_2-$) 在近红外区 ($3.4 \mu m$) 有特征吸收, 作为测定水样中油含量的基础。紫外法是利用石油及其产品在紫外光区有特征吸收。带有苯环的芳香族化合物的主要吸收波长为 250~260 nm; 带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215~230 nm。后两种方法的缺点是水样预处理步骤繁琐, 工作效率低, 测定成本高, 并因使用有机溶剂

而造成二次污染, 且危害测试人员的健康。此外, 对于石油类含量较低和乳化程度高的水样, 由于萃取的制约, 难以准确测定其含量^[2]。因此研究一种用水相直接测定含油量的方法很有必要。

本文用表面活性剂和助表面活性剂将样品配制成均匀透明的微乳液, 同时利用导数光谱的强抗干扰能力, 用二阶导数紫外分光光度法直接测定扬子炼油厂“三泥”治理过程中污水中的油含量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: 日本岛津 UV—160 型分光光度计。

试剂: 石油醚 (沸程 30~60 $^{\circ}C$); Triton x—100 (聚乙二醇辛基苯基醚): $\varphi=10\%$; Tween—80 (聚山梨脂): $\varphi=10\%$; 正丁醇; 盐酸溶液: 1 mol/L; 无水硫酸钠; 苯胺溶液: 300 mg/L; 苯酚溶液: 20 mg/L; 硫化钠溶液: 300 mg/L; 硝酸钾溶液: 10 mg/L。以上试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

* 收稿日期: 2002—11—06

基金项目: 江苏省环保局资助 (9921)

作者简介: 孙晓娟 (1942—), 女, 浙江杭州人, 教授, 主要从事分析化学、环境监测、污染治理的教学和研究; 3—本院化学工程系工业分析专业 2001 届毕业生。

1.2.1 标准油的制备^[4]

用在 30~60 °C 下重蒸馏的石油醚从待测污水中萃取油样品, 经无水硫酸钠脱水后, 静置 0.5~1.0 h, 过滤, 并将滤液置于 65±5 °C 的水浴中蒸发掉大部分石油醚, 然后放在 65±5 °C 的烘箱内将余下的石油醚挥发完全, 恒重, 即为标准油。

1.2.2 油标准微乳液的制备

称 100~200 mg 标准油于 100 mL 的烧杯内, 加入 5 mL 正丁醇和少量蒸馏水, 放在电炉上加热。然后一边搅拌一边用移液管加入表面活性剂 Tween-80, 直到溶液成为乳白色的乳浊液, 记下 Tween-80 的体积。停止加热, 并加入蒸馏水直到溶液透明澄清。将此微乳液转移到 1 000 mL 的容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。该溶液为含油 100~200 mg/L 标准油储备液。

1.2.3 空白试剂的制备

根据 1.2.2 所述正丁醇和 Tween-80 的用量在 1 000 mL 容量瓶中另配制同比例的空白试剂。

1.2.4 含油污水的测定

样品的制备: 取适量的“三泥”处理过程中含油水样于 50 mL 容量瓶中, 根据水样的乳化程度加入适量的空白试剂, 然后加入 1 mL HCl (6 mol/L), 用水定容。

参比溶液的制备: 在 50 mL 容量瓶中加入与样品量同样量的空白试剂及 1 mL HCl (6 mol/L), 用水定容。配制成相应的参比溶液。

含油污水的吸收光谱和二阶导数光谱的测定: 仪器参数为 $n=2$, $\Delta\lambda=6.3$ nm, 扫描范围 200~300 nm, 1 cm 比色皿, 参比溶液为空白试剂; 测定方法为零谷法^[2]。

2 结果和讨论

2.1 有关微乳液^[5]

本文用表面活性剂和助表面活性剂将样品及标准油配制均匀透明的微乳液, 用导数光谱法直接进行光度测定, 以确定油的含量。与常规的其它测定方法相比, 显示了很大的优越性。该均匀透明的微乳液能够直接进行光度测定, 其原理可以理解为: 当表面活性剂胶团溶液与不溶于水的油相接触, 油分子会自动进入胶团内核, 发生加溶作用。然后, 油分子与形成胶团的表面活性剂分子的疏水基结合在一起, 使胶团长大, 形成肿胀的胶团。随加溶油量增加, 油分子在胶团内形成微滴, 这就是

微乳液。这时, 体系外观仍然均匀、透明或略带乳光, 流动性好并具有热力学稳定性。微乳状液最明显的特点是虽然含有大量的不相混溶的液体, 却能显示透明的外观, 微乳状液的这种光学特征是它的分散相的粒子很小的结果, 其粒子的直径大约为 10~100 nm, 所以能直接进行光度测定。

2.2 乳化剂的选择

选择两种乳化剂 Tween-80 和 Triton x-100, 进行吸光度和二阶导数绝对值比较, 结果发现, 当二者浓度相同时, 在 225 nm 附近, Tween-80 吸光度比 Triton x-100 的吸光度要小, 而且它的二阶导数绝对值比 Triton x-100 要小得多。所以本文选择 Tween-80 为乳化剂。

2.3 炼油厂污水中油吸收光谱和导数光谱

图 1 中, 1 是炼油厂污水中油的吸收光谱, 2 是其二阶导数光谱。由图 1 可见, 由于炼油厂污水中干扰因素的影响和油含量低, 所以其吸收光谱在 225 nm 处无明显的吸收峰, 但是它的二阶导数光谱在 225 nm 处却有一明显波谷, 这正是导数光谱的优点, 可以消除污水中存在的干扰测定的因素。

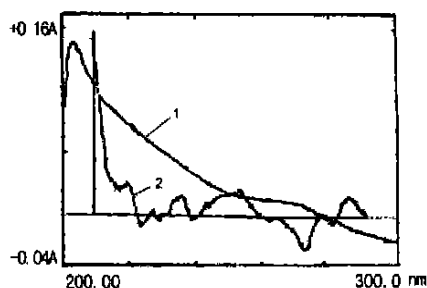


图 1 炼油厂污水中油的吸收光谱和二阶导数光谱

2.4 标准油的吸收光谱和二阶导数光谱

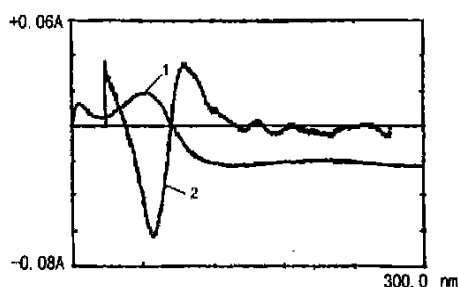


图 2 标准油的吸收光谱和二阶导数光谱

图 2 中, 1 是标准油的吸收光谱, 2 是其二阶导数光谱。由图 2 可见, 虽然标准油和炼油厂污水的吸收光谱曲线不完全一样, 但它们的导数光谱

225 nm 有相似的波谷。这是油的特征吸收波长,也是其二阶导数光谱法测定油的定量基础。

2.5 Tween—80 量对测定的影响

Tween—80 的量对测定影响很大,所以配制微乳液时加入 Tween—80 的量要控制到最小。此外,实验中还发现,随 Tween—80 含量的增大,峰形也发生变化,且吸收峰的位置发生了兰移,这样会使测定波长不确定,给定量测定带来误差,所以必须严格控制表面活性剂 Tween—80 的加入量,使其在样品、标准和参比溶液中的含量相同。以消除其影响到最小。

2.6 盐酸浓度对测定的影响

为了消除炼油厂污水中苯胺和硫离子等干扰因素的影响,加入酸性介质对测定有利,如表 1,没有加 HCl 溶液时,由于干扰因素的影响,二阶导数绝对值偏大,加入 HCl 溶液后,由于消除了干扰离子的影响其值变小,且与加入量基本无关。本文选择加入 1 mL HCl (6 mol/L)。

表 1 盐酸浓度对测定的影响 HCl: 6 mol/L

HCl 加入量/mL	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	2.0
二阶导数绝对值 ($\times 10^{-3}$)	13	9	8	7	8	7	8	9	8	8

2.7 干扰因素及测试方法

考虑到污水的组成,主要考察了苯酚、苯胺、硝酸根、硫离子这些物质对测定的干扰。表 2~表 5 分别为硝酸根、硫离子、苯胺、苯酚对测定的影响。

表 2 硝酸根对测定的影响 油含量: 15 mg/L⁻¹

NO ₃ ⁻ 加入量/ ($\mu\text{g}/50\text{ mL}$)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
二阶导数绝对值 ($\times 10^{-3}$)	68	69	67	66	65	64	60	47	25	10

从表 2 可知,硝酸根对测定有影响,随 NO₃⁻ 加入量增加,二阶导数绝对值减小,当油含量为 15 mg/L⁻¹ 时,硝酸根的最大容许量是 1.0~1.2 mg/L。

表 3 硫离子对测定的影响 油含量: 15mg/L⁻¹

S ²⁻ 的含量/ (mg/50 mL)	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.7	1.8	2.1	2.4
二阶导数绝对值 ($\times 10^{-3}$)	32	29	31	28	30	28	25	20	14	10

从表 3 可知,硫离子对测定有影响,随硫离子加入量增加,二阶导数绝对值减小,当油含量为 15 mg/L⁻¹ 时,硫离子的最大容许量是 30~32

mg/L。

表 4 苯胺对测定的影响 油含量: 15 mg/L⁻¹

苯胺含量/ (mg/50 mL)	0	0.61	21	82	42	72	93	03	33	6
二阶导数绝对值 ($\times 10^{-3}$)	38	34	41	40	39	42	43	50	53	55

由表 4 可知,苯胺对测定有影响,随苯胺加入量增加,二阶导数绝对值增加,当油含量为 15 mg/L⁻¹ 时,苯胺的最大容许量是 54~58 mg/L。

表 5 苯酚对测定的影响 油含量: 15 mg/L⁻¹

苯酚含量/ μg	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
二阶导数绝对值 ($\times 10^{-3}$)	34	35	36	36	38	38	40	51	62	77

由表 5 可知,苯酚对测定有影响,随苯酚加入量增加,二阶导数绝对值增加,当油含量为 15 mg/L⁻¹ 时,苯酚的最大容许量是 2 000~2 400 mg/L。

工作曲线及其线性范围见图 3。

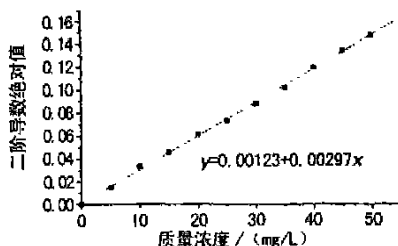


图 3 标准油的工作曲线

由图 3 可见,工作曲线的线性范围是 0~50 mg/l,其线性方程为 $y=0.00123+0.00297x$,相关系数 $r=0.9997$ 。

方法的精密度见表 6。

表 6 方法的精密度 ($n=6$)

样品序号	1	2	3	4	5	6
二阶导数绝对值 ($\times 10^{-3}$)	12	13	12	10	11	12

由表 6 可知,标准偏差为 0.001,相对标准偏差为 8.3%。

加标回收的结果见表 7,和红外测定结果的比较见表 8。

表 7 加标回收结果 μg

污水含油量	加入标准油量	测得油量	回收率, %
88.1	130	221.0	101.3
88.1	260	353.9	101.7
176.0	130	300.0	98.0
264.0	130	362.5	92.0
352.0	130	457.9	95.0
440.0	130	513.0	90.0
528.0	130	664.1	100.9

由表 7 可知,当油含量为 1.76~10.6 mg/L 时,加标回收率为 90.0%~101.7%。

表 8 本方法与红外法测定结果比较 油含量: mgL^{-1}

样品	本方法结果		红外法结果		相对偏差 , %
	测量值	平均值	测量值	平均值	
1 [#]	25.52, 24.19	24.86	19.85, 24.81	22.33	+11.3%
2 [#]	29.20, 30.89	30.05	30.74, 34.38	33.06	-9.1%
3 [#]	230.25, 210.37	220.31	217.35, 211.05	214.20	+2.8%

3 结 论

将炼油厂“三泥”处理过程中含油污水, 用表面活性剂制成微乳液后, 用二阶导数紫外分光光度法直接测定污水的的含油量, 方法简单, 快速, 灵敏度高, 准确度好, 测定成本低, 线性范围 0 ~ 50 mg/L , 6 次平行测定, 标准偏差 ≤ 0.001 , 相对标准偏差 $\leq 8.3\%$ 。样品加标回收率为 90.0% ~ 101.7%, 与红外光谱法对照, 结果基本符合。

参考文献:

[1] 孙晓娟, 钟璟, 蒋培华, 等. 炼油厂“三泥”中浮渣脱水工艺研究 [J] . 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (4): 17—19.
[2] 王林, 葛际江. 二阶导数紫外分光光度法直接测定炼油厂污水中的含油量 [J] . 石油化工, 1995, 24 (9): 646—648.
[3] 王林, 情向云. 紫外导数分光光度法直接同时测定炼油厂炼油厂污水中石油类和苯酚 [J] . 石油化工, 2000, 29 (1): 46—48.
[4] 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 [M] . 北京: 中国标准出版社, 1983. 137.
[5] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础 [M] . 北京: 化学工业出版社, 1983. 150—153.

The Determination of Trace Oil in Refinery Draining Wastewater by Second—order Derivative Ultraviolet Spectrophotometry

SUN Xiao—juan¹, FAN Hong—bo¹, ZHONG Jing², LI Mei³

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Jiangsu Polytechnic University)

Abstract: A method for the direct determination of oil content in refinery wastewater by second—order derivative ultraviolet spectrophotometry was proposed. Because the oily sample was emulsified by surfactant and assistant, an overall determination was performed directly in the aqueous phase, thus no extraction and pretreatment procedures were needed, which improves accuracy of determination and working efficiency. The linear range of calibration curve was from 0 to 50 mgL^{-1} , and the standard deviation and the relative standard deviation of this method were less than 0.001 and 8.3% respectively. The recoveries of addition standard oil were from 90.0% to 101.7%. Therefore this method was more accurate and simple in comparison with the standard method.

Key words: second—order derivative ultraviolet spectrophotometry; refinery draining waste water; oil content; direct determination