

中华人民共和国水利行业标准

SL 366-2006

水质 石油类的测定 分子荧光光度法

2007-03-01 发布

2007-06-01 实施

中华人民共和国水利部 发布

目次

1 总则 1

 1.1 定义 1

 1.2 方法原理 1

 1.3 适用范围 1

 1.4 干扰 1

2 仪器 1

3 试剂 1

4 分析步骤 2

 4.1 水样的采集和保存 2

 4.2 萃取 2

 4.3 空白试样 2

 4.4 绘制校准曲线 2

 4.5 样品的测定 3

5 计算 3

6 精密度与准确度 3

 6.1 精密度 3

 6.2 准确度 3

 6.3 与 GB/T 16488 - 1996 红外光度法比对结果 3

7 注意事项 4

前 言

本标准在体例格式上遵循《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》（GB/T1.1—2000）的规定，并参照《水利技术标准编写规定》（SL 1-2002）的要求。

本标准的主要内容包括：水样的采集和保存、水样的预处理方法、分子荧光分析、方法的精密度和准确度。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部

本标准主持单位：水利部水文局

本标准解释单位：水利部水文局

本标准主编单位：吉林省水环境监测中心

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社

本标准主要起草人：刘景哲 苏保健 蒋宏图 孔繁力 尹 华
刘适搏 张 婷 刘 文 昌镜伟 吴小来

本标准审查会议技术负责人：齐文启

本标准体例格式审查人：陈昊

1 总则

1.1 定义

在本标准规定的条件下能被正己烷萃取出，并且在激发波长为 310 nm、发射波长为 360 nm 下进行荧光检测的物质，称为石油类。

1.2 方法原理

水中的石油类物质用正己烷萃取后，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分子荧光。荧光强度在一定浓度范围内与水中石油类的含量成正比。

1.3 适用范围

本标准采用正己烷作为萃取剂，克服了目前红外分光光度法、非分散红外光度法所用溶剂四氯化碳污染环境、影响人体健康等缺陷，且灵敏度更高。

本标准适用于地表水、地下水及饮用水中石油类的测定。

本方法检测的浓度范围为 0.015 ~ 50mg/L。

1.4 干扰

本标准采用正己烷萃取、分子荧光光度法测定，能够检测石油类中饱和烃以外的物质，共存物质不干扰测定。

2 仪器

2.1 荧光分光光度计或荧光测油仪：激发波长 250 ~ 700 nm；发射波长 250 ~ 700 nm。

2.2 比色皿：10mm 石英荧光比色皿。

2.3 分液漏斗：玻璃，500mL，配聚四氟乙烯旋塞。

2.4 样品瓶：预先经过定容（500mL）检定、并标线的棕色广口玻璃瓶。

2.5 常用玻璃量器。

2.6 滤纸：中速定性滤纸。

3 试剂

3.1 正己烷[CH₃(CH₂)₄CH₃]：色谱纯，若正己烷本底荧光强度大于 5.5，则临用前需进行蒸馏提纯。

3.2 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯，粒状，临用前在 200 ~ 250 °C 下干燥 4h。

3.3 硫酸（H₂SO₄）溶液（1+1）：以优级纯浓硫酸（ $\rho = 1.84\text{g/mL}$ ）配制。

3.4 油标准储备液：国家标准物质（1000mg/L），4 °C 下密封保存。

3.5 油标准使用液：100mg/L。

量取油标准储备液（见 3.4）10.00mL 于 100mL 容量瓶中，用正己烷稀释至标线，摇匀，此

溶液浓度为 100mg/L。临用前配制。

4 分析步骤

4.1 水样的采集和保存

用样品瓶（见 2.4）单独定容采集水样，不应在实验室内再分样。采样时应连同表层水一并采集，并盛装水样至样品瓶标线。

当需要报告一段时间内石油类物质的平均浓度时，应在规定的时间间隔分别采集水样，而后分别进行测定。

当只测定水中乳化状态和溶解性油时，采样时应注意避开漂浮在水表面的油膜层，宜在水面以下 20~50cm 处采样。

水样采集后应立即加入硫酸溶液（见 3.3）酸化，使水样的 pH 2，并于约 4℃ 下冷藏保存，24 h 内进行测定；也可进行萃取后贮存于带磨口玻璃塞的玻璃瓶中，约 4℃ 下保存，1 周内进行测定。

4.2 萃取

4.2.1 将水样全部倾入分液漏斗中。

4.2.2 将 10.00 mL 正己烷（见 3.1）放入该样品瓶中，盖上瓶盖后缓慢转动样品瓶，并注意打开瓶盖放气，使正己烷溶液充分接触到瓶内所有表面，包括瓶盖的内表面，然后将所有溶液转移到分液漏斗中。

4.2.3 剧烈振摇分液漏斗 2~3min，并及时从排气口放气。

4.2.4 让有机相和水相分离静置约 15min。然后放出下层水相（为防止将上层有机相放出，可适当残留少部分水相）。

4.2.5 按步骤 4.2.2 ~ 4.2.4 再重复操作 2 次。

4.2.6 将滤纸放入漏斗中，加入约 10g 无水硫酸钠（见 3.2），并用少量的正己烷（见 3.1）进行淋洗。抛弃淋洗液。

4.2.7 使分液漏斗中的有机相（可能残留少量水相）缓慢通过 4.2.6 中的过滤装置，并盛装于 50mL 容量瓶中。分 2~3 次用少量（3~5mL）正己烷（见 3.1）淋洗分液漏斗的塞子、滤纸和分液漏斗，把收集到的淋洗液移入该容量瓶并定容。盖紧瓶盖，摇匀，待测。

4.3 空白试样

量取 10.00 mL 正己烷（见 3.1）倾入分液漏斗，按 4.2.3 及其以后的步骤制备空白试样。

4.4 绘制校准曲线

于一组 6 个 50mL 容量瓶中分别加入 0mL、0.10mL、0.50mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL 油标准使用液（见 3.5），用正己烷（见 3.1）定容至标线，摇匀待测。此标准系列的浓度分别为：0.0mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L。以正己烷为参比，测定荧光强度，经空白校正后，以荧光强度为纵坐标，以石油类质量为横坐标，绘制校准曲线。

4.5 样品的测定

先测定样品空白液的荧光强度，再依次测定各样品溶液的荧光强度。

5 计算

水样中石油类的浓度应按下式计算：

$$c = 1000 \times \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c —所测水样中石油类的含量，mg/L；

m —根据扣除样品空白后的荧光强度，从校准曲线中查出样品相应石油类的质量，mg；

V —水样体积，mL。

6 精密度与准确度

6.1 精密度

6.1.1 实验室内

6.1.1.1 对浓度小于 50mg/L 的标准样品进行测定，其相对标准偏差为 0.92% ~ 1.81%。

6.1.1.2 对浓度小于 50mg/L 的实际样品进行测定，其相对标准偏差为 20.98% ~ 29.75%。

6.1.2 实验室间

6.1.2.1 6 个实验室对浓度小于 50mg/L 的标准样品进行测定，其相对标准偏差为 0.95% ~ 4.88%。

6.1.2.2 3 个实验室对浓度小于 50mg/L 的实际样品进行测定，其相对标准偏差为 20.52% ~ 29.41%。

6.2 准确度

6.2.1 实验室内

6.2.1.1 对浓度小于 50mg/L 的标准样品进行测定，其加标回收率为 93.0% ~ 105.3%，相对误差为 -0.87% ~ 3.22%。

6.2.1.2 对浓度小于 50mg/L 的实际样品进行测定，其加标回收率为 65.0% ~ 135.0%。

6.2.2 实验室间

6.2.2.1 6 个实验室对浓度小于 50mg/L 的标准样品进行测定，其加标回收率为 93.3% ~ 106.0%，相对误差为 -2.14% ~ 2.51%。

6.2.2.2 3 个实验室对浓度小于 50mg/L 的实际样品进行测定，其加标回收率为 63.2% ~ 138.8%。

6.3 与 GB/T 16488 - 1996 红外光度法比对结果

同一实际样品 (<3 mg/L) 分别用红外光度法和分子荧光光度法进行测定，并对其结果进行

t 检验，两组平均值之间无显著性差异，说明分子荧光光度法与 GB/T 16488 - 1996 红外光度法可比（见表 1）。

表 1

实际样品 (mg/L)	均值 ($n = 6$) mg/L		$t_{\text{实验值}}$	$t_{\text{临界值}}$	结论
	红外光度法	分子荧光光度法			
1 ~ 3	2.60	2.55	1.147	2.228	$t_{\text{实验值}} < t_{\text{临界值}}$ 两种方法可比
<1	0.79	0.81	0.300	2.228	

7 注意事项

- 7.1 使用的器皿应避免有机物的沾污。允许使用下列清洗液：硫酸、硝酸、铬酸洗液等。不应使用肥皂以及任何合成洗涤剂。
- 7.2 玻璃器皿的洗涤方法：先用自来水冲洗器皿，然后在被洗器皿中倒入清洗液，充分洗涤内壁后，用蒸馏水清洗器皿（至少 5 次），再用重蒸馏水清洗 3 次，晾干后用正己烷漂洗 3 次，自然晾干。
- 7.3 应配备一套专门用于油测定的玻璃器皿。
- 7.4 分液漏斗的磨口处、活塞处切不应涂抹凡士林。
- 7.5 残留在正己烷中的水相可用颗粒状无水硫酸钠进行处理，使之脱去水相。但要注意不应使用粉末状硫酸钠，因为其吸水后极易凝固，使过滤困难。
- 7.6 萃取分层过程中如果有乳状液存在于两相之间，并且大于总体积的 1/3，则应将溶液至少静置 1h，以保证水相和有机相充分分离。可采取乳状液击碎技术（如搅拌，用玻璃筛过滤，加入无水硫酸钠，或者其他的物理方法等），以完成两相的彻底分离。
- 7.7 应定容采样，并将样品全部移入分液漏斗进行萃取，以减少油类附着于容器内壁上引起的误差。
- 7.8 如样品中油含量高于 50mg/L，则应取相应体积萃取液用正己烷稀释后进行测定。
- 7.9 石英荧光比色皿壁上的沾污会增加荧光信号，从而影响检测结果。每次开始检测前，应首先检查石英荧光比色皿的洁净度，方法是：往石英荧光比色皿中注入正己烷测定其荧光强度，然后再次重新注入正己烷测定其荧光强度，若前后两次荧光强度值不变视为洁净，否则应清洗比色皿，再进行检查，直至洁净为止。