

作者:

Aniruddha Pisal

Ben Perston

Richard Spragg

PerkinElmer, Inc.

工业和环境领域样品中石油和油脂的红外光谱测定

介绍

对于环境安全和人类健康来说，分散在水中的石油和油脂的浓度是一个重要参数。长久以来，红外光谱法作为一个标准方法用于检测和定量分析烃类污染物，尤其在

近海石油操作时泄漏对水的污染方面的检测。最近，这种分析手段在环境方面的样品与基质的一个很宽的领域中重新受到关注和应用，从冷却水到开垦荒地的土壤，乃至饮用水；与此同时，含氯氟烃的溶剂对环境的影响使人类发展出多种可供选择的、使用威胁较小溶剂的检测方法。本海报给出了对三种测试方法的一个综述，并对三者的特点作了比较：

1. 四氯乙烯提取和透射测定 (2930 cm^{-1})
2. 正己烷提取和ATR测试
3. 环己胺提取和透射测定 (1380 cm^{-1})
4. 提取方法和红外测试

提取方法和红外测试

水

1. 用硫酸酸化，将pH值调至2。
2. 用选定的溶剂提取三遍。采用这里讨论所用的所有溶剂都可以达到好的提取效率(>90%)。通过设定溶剂与样品的比例，可以实现预浓缩；典型的比例参数可以使用最少5以上（50毫升溶剂加到250毫升样品中）。
3. 此时，提取物含有所有非极性物质；烃类和油脂。将提取物通过硅胶可以移除油脂组分。

土壤

很显然，这是一种提取更困难的物质，用干燥的细颗粒土才可以得到最佳的结果。

1. 将溶剂（以每克样品1毫升溶剂的比例）加入样品中振摇5分钟。测试前轻轻倒出并过滤，或者使用注射器和针筒过滤器。
2. 对土壤，可以很容易进行预浓缩的范围很小，所以真正的检测限比液-液提取要高很多。

红外仪器及测试

- PerkinElmer的Spectrum™ 400, 100 或 65 傅立叶变换红外光谱仪(PerkinElmer, Inc., Shelton, CT USA)
- 5毫米石英比色皿或0.5毫米氯化钠液体透射池
- 带有ZnSe平顶板45°角入射的HATR附件
- 扫描条件：8cm⁻¹的分辨率，扫描时间小于1分钟。

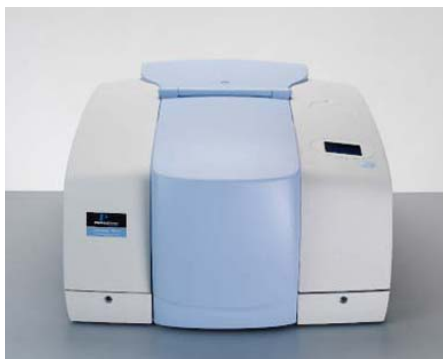


图1. Spectrum 100傅立叶变换红外光谱仪

透射测定：四氯乙烯

使用全卤溶剂可以得到最佳灵敏度，因为它们C-H 伸缩区域是完全透明的，而碳氢化合物在这个区域有强吸收，之前流行的各种氯氟烃溶剂在这个区域也有强烈吸收。

- 校正标样：辛酸和异辛烷的四氯乙烯溶液，25-400 毫克/升（5 倍预浓缩后为 5-80 毫克/升）。
- 用 5 毫米的石英比色皿进行测试。
- 用两点基线校正法确定 2930 cm⁻¹ 位置的峰高。

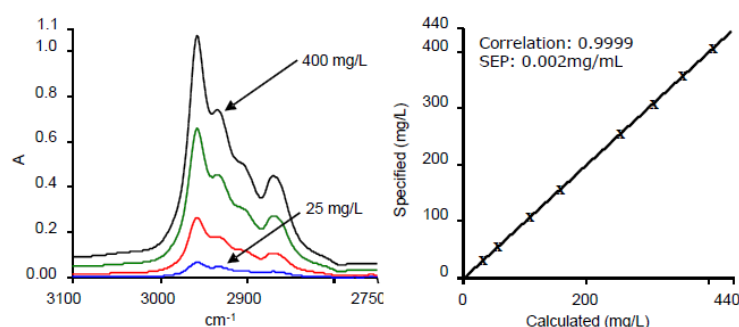


图 2. 校正标样光谱图和校正图

该方法用另外的标样和加入标准水的样品进行了验证，结果显示当采用 5 倍预浓缩处理后，提取效率达到 93%，检测限为 0.1 毫克/升。

蒸发和 ATR 测试

烃类溶剂提供了一个比卤化溶剂的选择，而且更环保。然而，很明显也有不利的地方，在 C-H 伸缩区域的透射测定不再可行。另一个光谱测试的途径是在 ATR 晶体上沉积上很少量的提取物，让溶剂挥发掉，然后测试形成的油膜的光谱。

当然，这个方法测试的只是比溶剂挥发性差的样品。具体的试验过程如下：

1. 跟四氯乙烯提取法类似进行提取但要注意，提取物现在在顶层。
2. 测试背景，然后使用微量移液器，将 25 微升的提取物用小液滴的形式沿 ATR 晶体的长度方向铺展于其上。这使得所用晶体的面积最大化，同时避开了边缘附近受照射相对较弱的区域。

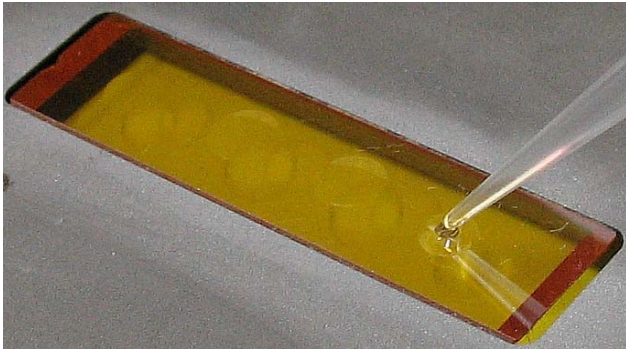


图 3 样品液滴铺展于晶体上的 ZnSe ATR 顶板

3. 让溶剂蒸发掉。时间分辨测试显示，25°C 实验室温度下，60 秒对于正己烷挥发足够了。
4. 测试红外光谱。
5. 通过比较 2960 cm^{-1} 位置的峰相对于校正图的高度，计算出油的浓度。

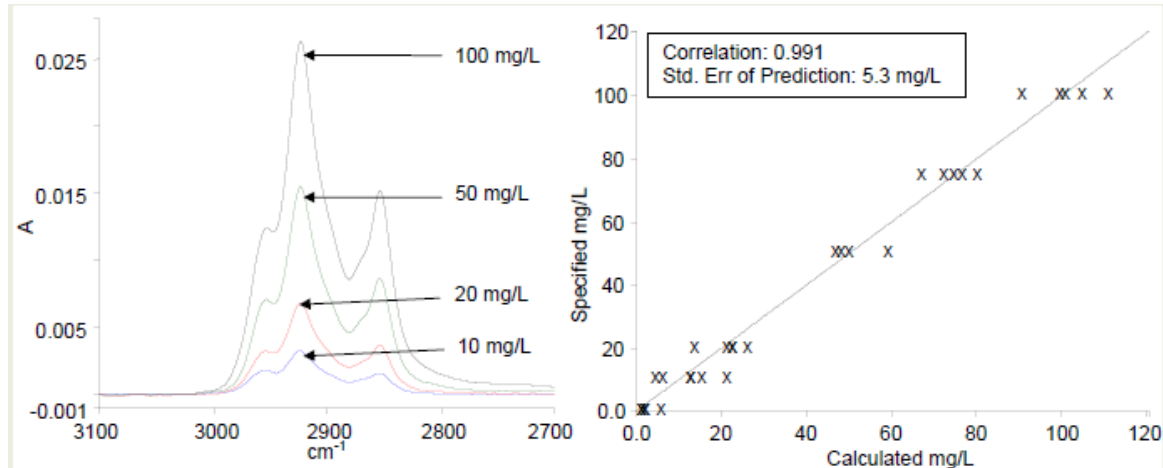


图 4. 溶剂蒸发后的油膜的 ATR 光谱图，以及油浓度的校正图。

与四氯乙烯透射测定法相比，这种方法在将样品放入光谱仪时要求稍加小心一点，由于有蒸发步骤，用的时间也稍微多些-但是，提取仍然是整个分析中时间花费最多的步骤。灵敏度稍差些，但当使用 5 倍预浓缩处理，仍能达到 40 毫克/升的检测限。

透射测定：环己胺

对环己胺和一系列石油及碳氢化合物的光谱探测显示，许多分析物在 1380 cm^{-1} 附近有一个峰。在这个波数，环己胺有低的、但仍然可以探测到的吸收，这限制了有效光程。众所周知，当溶剂空白的透射率在~33%，这里对应于 0.5 毫米的光程，可以得到最佳的信噪比。

提取和测试步骤跟前面类似，采用矿物发动机润滑油，但溶剂光谱在确定 1377 cm^{-1} 处的峰高度之前被扣减。光谱图和校正图如图 6 所示。

实验上，这种分析要求的步骤与四氯乙烯法的相同。但是，由于使用的是较弱的波段和更短的光程，因此，灵敏度更差。不过，实践中经常用的预浓缩因子高达 20 倍，这可以使检测限达到 5 毫克/升，对于许多应用来说足够了。

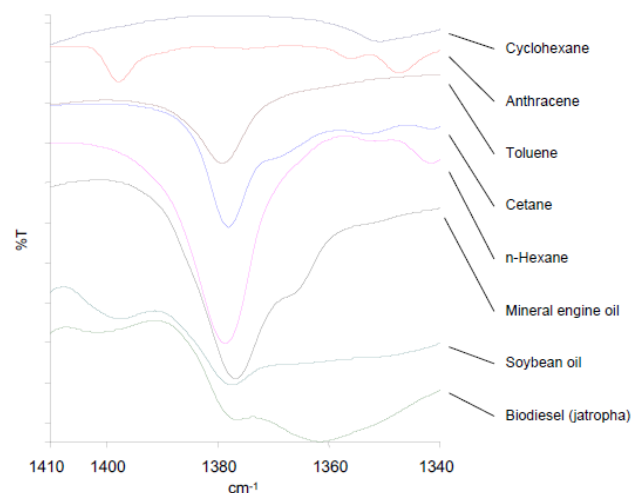


图5 显示1380 cm^{-1} 附件吸收峰的各种碳氢化合物和油的ATR光谱图

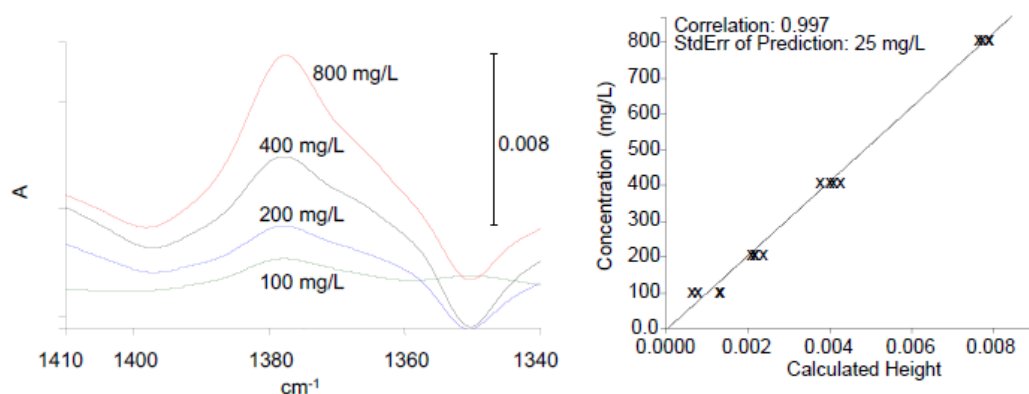


图6 多个发动机润滑油校正标样（溶剂已扣减）的光谱图和校正图。

小结

- MIR光谱测定法经常被用于分析水和土壤中的碳氢化合物污染。它具有好的灵敏度和潜在的相对于荧光或光散射技术更好的特异性。
- 采用全卤溶剂和透射测定的传统方法具有最佳的灵敏度，但需要比较昂贵的且对环境有潜在危害的溶剂。
- ATR测试方法可以使用烃类溶剂，并且可以实现好的灵敏度。
- 对于允许略微损失灵敏度的应用场合，环己胺是可以用于透射测试的可用溶剂。

	四氯乙烯透射法	正己烷 ATR	环己胺透射
每小时样品检测量(不包括提取)	15	10	15
使用的波数范围 (cm ⁻¹)	3200-2700	3200-2700	1410-1340
计算的详细内容	2945-2915cm ⁻¹ 范围内最大峰高度,基线点在 3100 和 2800cm ⁻¹	2945-2915cm ⁻¹ 范围内最大峰高度,基线点在 3100 和 2800cm ⁻¹	溶剂背景减扣。1377cm ⁻¹ 处峰高度,基线在 1396cm ⁻¹
检测限 假设预浓缩因子为 5 倍 (毫克/升的样品)	0.1	4	20
局限性	需要找到碳氢化合物残留足够低的溶剂	不能检测挥发性试样	需要溶剂减扣; 较低灵敏度

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部

地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编: 201203

电话: (800) 762 4000 或 (021) 3876 9510

传真: (021) 5895 3643

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有©2010, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。

2011_006_01_CN