

环境中石油污染物的 分析技术

谢重阁 编

中国环境科学出版社



环境中石油污染物的 分 析 技 术

谢重阁 编

中国环境科学出版社

1987

内 容 简 介

本书共分十二个部分，其中包括采样方法、分离技术以及水、土、粮食、鱼贝、沉积物中的油、酚、环烷酸、多环芳烃、硫化物、氰化物、洗涤剂 and TOC 的分析方法。书中所介绍的各种分析方法体现了普及与提高相结合的原则，力求做到使读者拿来就能利用。

本书可供石油化工生产部门、环境监测和从事分析的人员参考，亦可供高等院校有关专业师生参考。

环境中石油污染物的分析技术

谢重阁 编

责任编辑 吴淑岱

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年12月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1987年12月第一次印刷 印张 8 1/8

印数 0001—2,500 字数 183千字

ISBN 7-80010-062-6/X062

定价：2.00元

前 言

随着我国石油工业的迅速发展,石油废弃物对环境的污染已日益引起人们的重视,并急切的希望知道环境中石油污染物所包括的成分及其在环境中的浓度、迁移和导致的危害。本书,正是为了满足这方面需要而编写的。希望读者通过本书能从样品的采集、制备到完成数据分析,掌握一套完整的有关环境中石油污染物的分析技能。也希望通过本书能使生产部门、管理部门、科研工作者、分析人员在统一认识方面有所帮助,以便促进分析方法的标准化。

本书所编入的分析方法,绝大多数是近几年在国内有关环境化学分析专业会上进行过交流、在实践中经过了验证的。其中一小部分是参考国内外有关新的报道,并经过了验证和充实的分析方法。本书详细评述了环境中石油污染的状况和分析中存在的问题,例如各种方法测得结果的差异所在、标准油的选择、提取剂的统一等。同时从方法的原理、仪器设备、试剂与材料、操作步骤、计算方法以及精密度和准确度等方面一一作了介绍。每个方法描述的详细程度足以使初到本领域工作的同志,能顺利地开展工作。我衷心的希望读者能喜欢这本书,让它伴随您征服工作中的困难。

虽然书中的内容,绝大多数是经过我们亲自实践验证过的,但由于水平所限,仍有误处和遗漏,恳求读者批评指正。

作 者

一九八六年八月

40307

目 录

一 绪论	(1)
(一) 石油的定义和石油污染物包括的范围	(1)
(二) 石油污染物对环境的危害	(2)
(三) 环境中石油的分析测试	(3)
(四) 环境中其它石油污染物的分析	(10)
二 样品的采集	(11)
(一) 采样点的合理布置	(11)
(二) 采样方法	(15)
三 环境中油与脂的分离技术基础知识	(25)
(一) 环境中油和脂的富集与提取	(25)
(二) 常用有机溶剂的性质与选择	(27)
(三) 常用的吸附剂	(31)
(四) 环境样品油、脂净化与烃的分离方案	(36)
四 水中油与脂的分离测定	(45)
(一) 几种方法的特征和选择	(46)
(二) 采样和样品的保存	(47)
(三) 重量法测定水中油	(47)
(四) 水中油的聚氨酯泡沫富集红外分光法	(50)
(五) 分配-红外法	(53)
(六) 水中烃类的分离测定	(55)
(七) 污泥样品的提取法	(57)
(八) 水中油的荧光分光光度法	(59)
(九) 非分散的红外吸收法测水中油	(62)
(十) 紫外分光光度法	(65)
(十一) 海水中石油烃的分离测定	(67)
五 土壤中油与脂的分离测定	(69)

(一) 重量法测定土壤中油与脂的总量	(72)
(二) 重量法测定土壤与沉积物中的石油烃总量	(74)
(三) 红外法测定土壤中的总烃	(76)
(四) 土壤中烷烃、芳烃、沥青质和胶质的分离测定	(80)
(五) 荧光分光光度法测定土壤中的石油总量	(90)
(六) 薄层色谱法分离测定土壤与沉积物中的非挥发烃	(92)
(七) 紫外分光光度法测定土壤中的油	(95)
六 鱼贝、粮菜、大气中总烃的分离测定	(97)
(一) 重量法测定鱼贝中的总烃	(98)
(二) 荧光分光光度法测定鱼贝中的总烃	(101)
(三) 红外法测定鱼贝中的总烃	(104)
(四) 荧光分光光度法测定蔬菜中的油	(107)
(五) 谷物粮食中石油烃的快速测定法	(110)
(六) 大气中总烃的捕集与测定	(114)
七 环境中多环芳烃的分离测定	(119)
(一) 饮用水中苯并(a)芘的分离测定	(122)
(二) 石油污水中苯并(a)芘的分离测定	(128)
(三) 色谱法测定城市污水中的多环芳烃	(133)
(四) 自然土壤与大气飘尘中苯并(a)芘的分离测定	(136)
(五) 高效液相色谱法测定土壤和污泥中的PAH	(142)
(六) 重污染区土壤或沉积物中苯并(a)芘的紫外分光光 度法	(145)
(七) 玻璃毛细管色谱法测定土壤、沉积物、街道尘埃、 悬浮物中的PAH	(149)
(八) 谷物中苯并(a)芘的分离测定	(152)
(九) 鱼贝与蔬菜中苯并(a)芘的分析	(157)
(十) 毛细管色谱测定鱼贝组织中的多环芳香化合物	(161)
(十一) 蛋、肉、鱼中苯并(a)芘的分离测定	(165)

八 环境中硫化物的分离与测定	(169)
(一) 硫化物的定性测定	(170)
(二) 含硫化物水样的预处理	(171)
(三) 水中硫化物的亚甲基蓝比色法	(173)
(四) 碘量法测定水中硫化物	(175)
(五) 非离子化硫化氢的计算法	(177)
(六) 土壤中硫化物的亚甲基蓝比色法	(179)
(七) 碘量法测定土壤中的硫化物	(183)
九 洗涤剂的分离与测定	(187)
(一) 亚甲基蓝法定量测定洗涤剂	(188)
(二) 炭吸附法测定水中阴离子型洗涤剂	(191)
(三) 红外或比色法测定土壤中的LAS	(196)
十 酚与环烷酸的分离测定	(199)
(一) 酚分析方法的选择	(200)
(二) 样品的预处理和样品保护	(200)
(三) 氯仿提取法测定水中的酚	(203)
(四) 直接分光光度法测定水中的酚	(206)
(五) 氯代酚的4-AAP法	(206)
(六) 气相色谱法测定水中的酚	(206)
(七) 荧光分光光度法快速测定天然水中的酚	(211)
(八) 石油化工废水中环烷酸的测定	(213)
十一 氰化物	(216)
(一) 样品的预处理	(216)
(二) 氰化物的蒸馏	(218)
(三) 滴定法与比色法测定氰化物	(220)
(四) 氰离子选择电极法	(221)
(五) 可氰化的氰化合物的简便分析方法	(227)
(六) 水中氯化氰的测定	(229)
(七) 水中氰酸盐的测定	(230)

(八) 水中硫代氰酸盐的测定	(236)
(九) 固体污泥或污物中氰化物的测定	(238)
十二 TOC、CCE-m	(241)
(一) 总有机碳的燃烧-红外法	(241)
(二) 吸附性有机碳	(245)

一 绪 论

(一) 石油的定义和石油污染物包括的范围

在讨论石油污染物的危害和分析技术以前，必须首先弄清“石油”的定义和它所包括的组分范围。石油是由上千种化学特性不同的化合物组成的复杂混合物，没有明显的总体特征。但是，它主要是由烃类和非烃化合物组成，其中烃类占95—99.5%（碳、氢元素），其它元素（硫、氮、氧）虽仅占0.5—5%，但它们以烃类的衍生物存在于石油中。石油中的烃类和非烃类的性质有一定差异，前者性质稳定，与水不互溶；后者具有极性基团，对水有一定的亲合力。从对环境的危害来看，非烃的毒性远比烃类明显。所以环境中石油污染物应该包括烃类和非烃类两部分。

石油中的烃类，又分①链烷属烃，有直链的和支链的，属于饱和烃，通式为 C_nH_{2n+2} ；②环烷属烃，也属于饱和化合物，但链的末端结合成环，减少两个氢原子，通式为 C_nH_{2n} ，有些氢原子可被置换；③芳烃，是不饱和环状烃，基于常有共轭双键的苯环，每个环上比环烷属烃少6个氢原子，有些氢原子也可以被置换；④烯烃，是与其相当的烷烃少两个氢原子的同系物，环烯烃则与其相当的环烷烃少两个氢原子的同系物。烯烃在原油中虽有发现，如己烯、庚烯、辛烯及壬烯，但量甚微，可被忽略，所以一般认为烯烃在原油中是不存在

的，它是石油加工的裂解产物。

石油中的非烃化合物种类繁多，但对环境有污染的有以下几类：

(1) 含氧的烃类衍生物，其中包括环烷酸、酚类、脂肪酸等。

(2) 含硫的烃类衍生物，其中有硫醇(RSH)、硫醚(RSR')、二硫化物($\text{R-SS-R}'$)、噻吩等。当这些含硫的有机物在石油加热到 75°C 则分解产生硫化氢。

(3) 含氮的烃类衍生物，有六氢吡啶、吡啶啉、吡咯、喹啉等。致使石油中氮的含量为 $0.03-2.17\%$ 。

(4) 石油中的胶质、沥青质、它们既含有碳、氢，也含有氧、硫、氮，是黑色的固体，能溶于氯仿，二硫化碳等。主要集中于重质油中，约含 20% 。

(二) 石油污染物对环境的危害

石油中的不同馏份对动植物的影响有所不同。低沸点饱和烃易引起动物麻醉、昏迷，高浓度时能破坏细胞导致动物死亡。低分子烃对植物的危害比高分子烃严重（特低分子烃不在讨论之内）。沸点在 $150-275^{\circ}\text{C}$ 以内的烃，如粗汽油和煤油对植物的毒害最大。因它能渗透到植物的组织内部，破坏正常的生理机能。高分子烃可能因分子较大，不能渗透到植物组织内部。但沸点高的烃易在植物表面形成一层薄膜，阻碍植物气孔，影响植物的蒸腾、呼吸和光合作用。对其它生物的危害，主要是使生物营养与输导系统产生混乱。

石油中的芳烃，特别是多环芳烃(PAH)，其中有些组分具有致癌性，所以毒性最强。我国大港、大庆、胜利，任

邱原油中的强致癌物苯并(a)芘(Bap)分别为1.16, 0.33, 0.48, 0.24ppm, 亮煤焦油和渣油高达29ppm和30ppm。格拉夫(Graf)和温特(Winter)^[11]测得波斯湾、利比亚、委内瑞拉原油中的Bap分别为40、132、166 $\mu\text{g}/100\text{ml}$, 摩托润滑油为580 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。石油污水中的Bap变化在0.014—9.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。城市生活污水为0.015—1.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。真正未受污染的地下水, Bap的含量仅为0.001—0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。据推算Bap对人的最大不致癌剂量为13.3mg^[21]。

石油对水色, 水味和溶解氧有较大的影响。在饮用水中的嗅阈值, 轻质油为5ppb; 重燃料油为0.2—1.0ppm; 润滑油为25ppm, 当然人的嗅觉有所差异。不同国家对饮用水中油的允许界限为0.1—1.0ppm。石油对水生生物, 危害甚大, 在海水中含油量为0.01ppm时, 24h能使鱼产生油臭味, 螺则需1.5ppm^[8]。油粘到鱼鳃上或附在卵上, 很快会使鱼窒息死亡, 或使孵化受到影响。但油更主要的危害是其中的含有致癌烃, 被鱼贝富集以后, 通过食物链危害人体健康。

石油排入土壤后, 影响土壤的通透性, 因为烃类的水溶性都很小。除了石油中的低分子芳烃、萘能溶于水, 蒽和非有中度溶解性外, 分子量高于228的芳烃很难溶于水。烷烃比芳烃的水溶性更小。 C_8 以下的烷烃微微溶于水, C_8 以上的烷烃几乎不溶于水。能积聚在土壤中的石油烃, 绝大部分是高分子组分。它们粘着在植物根系上形成一种粘膜, 阻碍根系的呼吸与吸收, 引起根系腐烂。

(三) 环境中石油的分析测试

关于水中油的分析, 各监测站点, 厂矿和有关单位都在进

行，常把它作为必测的污染项目之一。而对土壤、鱼贝、污染粮菜中的石油分析甚少。大概可借鉴的方法不多。但无论水中油或其它样品中的油，进行分析以前都应讨论以下问题。

1. 标准油品的选择

除了重量法测油外，红外法、紫外法、荧光法等均存在标准油的问题。因为使用同一种方法，同一样品，同一个人操作，但由于标准油的不同往往结果差异很大，所以统一标准油是石油准确测定的关键。在1980年出版的《环境污染分析方法》一书中，在矿物油测定一节的红外法中提出以20号重柴油或15号机油作为参考油，后来被很多方法借鉴。但必须说明，推荐20号重柴油是有局限性的，局限于红外法与紫外法，局限于某一地区。如果将这两种油作为各种方法各个地区的参考油尚需讨论。

第一，选作参考油的油品，必须是对该地区油污染起决定性的油品。对我国整个环境来说，起决定性的油品，应该是大庆、大港、胜利、任邱等几大油田的原油，而不是20号重柴油。第二，选作参考油的油品，本身必须稳定，市售来源广。然而20号重柴油或15号机油，是成品油，常因加工的工艺过程和添加剂的不同，油的性质变化很大。而且工厂有时停止生产这种油，致使来源困难。第三，为了使测定数据与其它国家的测定结果进行比较，选择的参考油也应该尽量与国外有关国家的参考油接近。用同一浓度、同一条件，对几种原油、20号重柴油与日本B号重油进行紫外、红外、荧光光谱的数据进行比较。结果表明，无论紫外、红外吸收或荧光发射强度，我国大港、胜利原油都与日本B号重油近

似。例如从225—230nm处的紫外吸收峰的高度来看，大港、胜利、日本B号重油分别为13、12和14。然而20号重柴油为23，是日本B号重油峰高的164%（见表1-1）。从荧光光谱来看，如以大庆原油主峰的荧光强度为100，大港、胜利、日本B号重油分别为164、167、149；而20号重柴油仅为19，如图1-1和表1-2所示，以红外吸收光谱分析看，主吸收峰为 2930cm^{-1} ，也表明大港、胜利、日本B号重油三者接近。吸

表 1-1 几种油品紫外吸收特征

油 类	最高吸收峰波长 (nm)	最高吸收峰高度 (mm)
大港原油	228	24
大庆原油	226	13
胜利原油	228	22
任邱原油	226	10
20号重柴油	228	33
日本B号重油	231	23

表 1-2 不同油的苯溶液荧光特征

油 类	荧光发射特征(nm)	20ppm的各种油在383nm的荧光发射强度 (峰高)	Bap含量 (ppm)
20号重柴油	365	19.0	0.41
大庆原油	383, 415	100.0	0.33
大港原油	383, 409	164.0	1.16
胜利原油	383, 411	167.0	0.48
任邱原油	383, 422	117.0	0.24
日本B号重油	383, 415	149.0	0.24

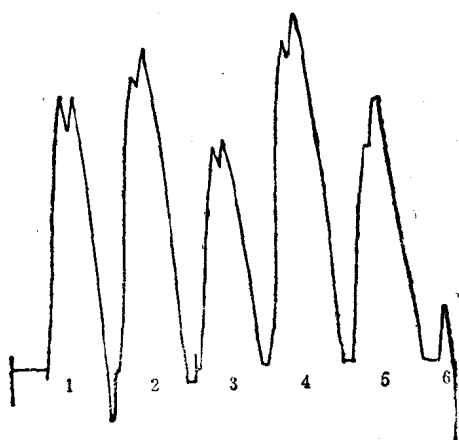


图 1-1 几种油品荧光光谱特征

图中，1—日本B号重油；2—大港原油；3—大庆原油，
4—胜利原油；5—任邱原油；6—20号重柴油。

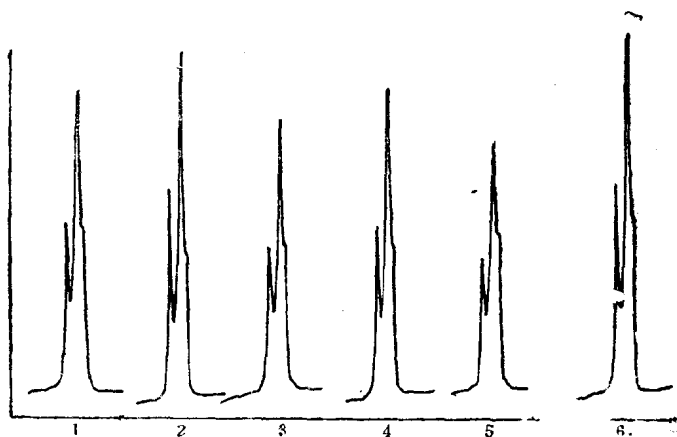


图 1-2 几种油在 $2976-2849\text{cm}^{-1}$ (波长 $3.36-3.51\mu\text{m}$)
区间的红外吸收光谱

图中，1—日本B号原油；2—20号重柴油；3—大港原油；
4—任邱原油；5—胜利原油；6—大庆原油。

光度分别为0.190, 0.175, 0.162; 而大庆与20号重柴油均为0.23, 0.24。更重要的是CH的吸收强度(2900cm^{-1}), 三者更为近似。如图1-2所示。

按常用的瑞森 (Reson) 分离芳烃与烷烃的方法^[4], 将我国几种原油与20号重柴油中的芳烃、烷烃作了分离, 结果如表1-3所示^[5]。结果表明, 大港与胜利原油的芳烃含量比任邱与大庆原油高, 适合作荧光与紫外法测油的参考油。

表 1-3 不同沸程原油的烃族组成

原油名称及沸程(°C)	烷烃 (重%)	环烷烃 (重%)	芳烃 (重%)
大庆 初—200	57.0	39.0	4.0
胜利 60—180	49.0	42.0	9.0
任邱 初—145	56.0	42.0	2.0
大港 60—180	38.0	46.0	16.0
大庆148—350	62.6	24.2	13.2
胜利145—350	53.2	28.0	18.8
任邱145—360	65.4	35.4	10.8
大港145—330	44.4	34.4	21.2
大庆350—500	70.1	20.2	9.7
胜利355—500	62.0	25.0	13.0
任邱350—500	68.0	20.5	11.5
大港350—500	59.5	26.1	14.4
20号重柴油	85.8		9.0

从《环境化学分析方法》一书, 第64页^[6], 用薄层分离沉积物中的非挥发烃, 光稠计法 (Photodensitometry) 测定, 是采用南路易斯安那州原油、科威特原油和委内瑞拉船用锅炉燃料油, 按1:1:4混合配制成参考油。美国的《水与废水标准检验方法》第14版^[7], 用红外法测定水中油, 其参考油是由37.5%异辛烷、37.5%正十六烷、25%苯混合,

人为配制的。

2. 抽提剂的选择

本文所说的抽提剂是指用来从环境试样中提取油及其污染物的溶剂。选用那种溶剂，必须首先知道石油废弃物中的污油包括的组分，然后试验不同溶剂对这些组分的溶解力。

我们曾对人为加入大庆原油达50000ppm的土壤，用不同溶剂提取，观察溶剂的提取能力，结果如表1-4所示。

表 1-4 不同溶剂对大庆原油的溶解力*

溶 剂	土样重 (g)	抽提物的绝对量 (g)
30—60℃ 石油醚	10	0.1344
环己烷	10	0.1617
二氯甲烷	10	0.1666
苯	10	0.1912
四氯化碳	10	0.1983
三氯甲烷	10	0.2167

* 本数据是油拌入土壤后经过两年风化测定的结果。

结果表明，不同溶剂的提取能力为：氯仿>苯>四氯化碳>二氯甲烷>环己烷>石油醚。达温 (H. Darwin Kirschman)⁽⁸⁾曾用新己烷、环戊烷、四氯化碳、苯、氯仿溶解蒙特贝洛 (Montebello) 原油并称量不溶性残渣，结果如表1-5所示。氯仿>苯>四氯化碳>环戊烷>新己烷。与我们的结果基本一致。

表 1-5 原油在不同溶剂中的溶解力

100ml 溶剂加 60mg 原油		
溶	剂	不溶残渣占样品的比例 (%)
新	己 烷	10.3
环	戊 烷	4.8
四	氯 化 碳	1.4
	苯	1.0
氯	仿	0.95

关于沥青、胶质，和表1-5中不溶性残渣是否归于油的组成物曾含糊不清。达温等认为，主要根据分析的目的来确定。因为原油中夹杂一定量沥青，所以对石油废水进行分析时，应将沥青、胶质尽可能的包括在油中，作为油相中总量的一部分。但是在环境中石油的分析方面如果不强调说明，一般不去追究这些化合物是否是油的一部分。就这些化合物本身来说并不是油，所谓油是烷能溶解的烃类。选用的烷类溶剂有己烷的混合物，后来多采用正己烷。那么从表1-5的结果来看，用新己烷溶解原油将有10.3%的不溶性物，其中可能包括沥青、胶质等化合物。因此，选择那种溶剂，取决于研究者与主管部门对欲测油类确定的组分范围。美国《水与废水标准检验方法》第9版—13版对油与脂的抽提剂采用链烷-石油醚。但同一书第14版，513页对油与脂的提取剂改为三氯三氟乙烷（1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷）。

我们国家常用的提取剂有石油醚、四氯化碳等，将在第三章中详细讨论。随着环境科学的发展，对环境监测要求越来越高，为避免提取剂带来的误差，国家必须有统一的要求。