

F-HZ-DZ-HS-0028

海水—油类的测定—环己烷萃取荧光分光光度法

1 范围

本方法适用于大洋、近海、河口等水体中油类的测定。

本方法不适于 7 以下的环境操作。检出限：6.5 μg/L。

2 原理

水样中油类的芳烃组分，经环己烷萃取后，在激发波长 310nm 的紫外光照射下，其 365nm 发射波长的相对荧光强度，与可萃取油类组分含量成正比。

3 试剂

除非另有说明，本法中所用试剂为分析纯，所用水为蒸馏水或等效纯水。

3.1 活性炭：市售层析用活性炭，60 目。

处理方法：先用 2mol/L 盐酸浸泡 2h，依次用自来水、去离子水或蒸馏水冲洗至中性。倾出水分后，再用 2mol/L 氢氧化钠溶液浸泡 2h，同上述步骤依次冲洗，直至中性为止，于 100℃ 烘干。

活化：将烘干的活性炭，转至瓷坩埚中，盖好盖子，于 500℃ 高温炉内活化 2h。

装柱：将玻璃层析柱清洗干净后，自然干燥。于柱头先装少许玻璃毛或脱脂棉，待用。

3.2 环己烷：市售环己烷（C₆H₁₂），经层析柱脱芳后方可使用。

脱芳处理方法：将上述处理过的活性炭，先用环己烷充分浸泡（排除活性炭的空气），边搅拌边倒入玻璃层析柱中，避免出现气泡。将待脱芳的环己烷倾入柱中，初始流出的环己烷质量较差，注意荧光强度待达到要求时，再以每分钟 60～100 滴的流速，收集于清洁容器中。

判断环己烷的质量要求：经过脱芳处理的环己烷，按仪器条件测定，荧光强度与最大的瑞利散射峰强度比，不大于百分之二。

3.3 盐酸，1+1：取盐酸（1.19g/mL，优级纯）一定体积与等体积水混合。

3.4 油标准溶液

3.4.1 准确称取 0.1000g 统一提供指定油品于称量瓶中，加环己烷溶解后，移入 100mL 容量瓶中，并用环己烷稀释至刻度，摇匀。此溶液 1.00mL 含 1.00mg 油。

3.4.2 移取 5.00mL 油标准溶液（1.00mg/mL）于 50mL 容量瓶中，用环己烷稀释至刻度，摇匀。此溶液 1.00mL 含 0.100mg 油。

4 仪器设备

4.1 荧光分光光度计，双光束或单光束型号不限。

4.2 玻璃层析柱：直径约为 25mm，长度 900mm。

注：玻璃器皿应及时用硝酸（1+1）浸泡，洗净，烘干。

5 试样制备

5.1 海水样品用玻璃或金属采样器采集，采集后要在现场 4h 内萃取，用硬质玻璃瓶贮存，保

存于冰箱中，保存温度 4℃。保存时间 20 天，详见 GB17378.3。

5.2 试样量

测定水样用量 500mL。

6 操作步骤

6.1 工作曲线的绘制

6.1.1 分别取 0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00mL 油标准溶液（0.10mg/mL）于 6 个 20mL 具塞比色管中，加环己烷并稀释至刻度，摇匀。此标准系列含油类浓度分别为 0、0.50、1.50、2.50、3.50、5.00mg/L。

6.1.2 调节仪器至最佳工作条件：激发波长 310nm，发射波长 360nm，激发和发射狭缝 10nm ± 1nm，仪器的负高压及仪器增益适度即可。

6.1.3 系列各点从低浓度向高浓度依次移入 1cm 石英吸收皿中，按仪器工作条件，以溶剂作参比测定 360nm 处的相对荧光强度 I_o 和 I_i 。

6.1.4 以 $I_i - I_o$ 为纵坐标，相应的油类浓度为横坐标，绘制标准曲线。

6.2 水样测定

6.2.1 将约 500mL 水样置于 800mL 分液漏斗中，加入盐酸（1+1）（通常为 5mL）调至 pH4 以下。

6.2.2 准确加入 10.0mL 环己烷，强烈振荡 2min（注意放气），静置分层。

6.2.3 仔细地将下层水样放入原水样瓶中，将环己烷放入比色管中，同法再萃取一次，合并两次萃取液，充分振荡，混匀。

测量水样体积，减去盐酸（1+1）用量得水样实际体积 V_2 。

如果不能进入下一步骤作，则将环己烷萃取液封严避光贮存于 5 ± 2℃ 冰箱中，有效期 20 天。

注：现场取样及实验室处理，应仔细，严防沾污。

6.2.4 将环己烷萃取液移入 1cm 石英吸收皿中。按第 6.1.2 条仪器工作条件测定 360nm 处的荧光强度 I_w 。

同时取 500mL 脱油水代替海水样进行试样空白分析，测定试样空白荧光强度 I_b 。

由 $I_w - I_b$ 查标准曲线，或用线性回归计算得油类浓度 Q 。

7 结果计算

按公式（1）计算油类含量：

$$\rho_{oil} = Q \times \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式（1）中：

ρ_{oil} ——水样中油类浓度，mg/L；

Q ——由标准曲线查得环己烷萃取液的油类浓度，mg/L；

V_1 ——萃取剂环己烷的体积，mL；

V_2 ——实取水样体积，mL。

8 精密度

测定添加大庆原油浓度 0.21mg/L，重复性相对标准偏差 1.2%。

9 参考文献

- [1] GB17378.4—1998 中华人民共和国国家标准 海洋监测规范 第4部分 海水分析[S]. 北京：中国标准出版社. 1999，65—66.