

前 言

80年代由于我国当时海洋石油开发工业含油污水分析方法尚不成熟,国家海洋局国海管(86)1000号文曾规定:海洋石油开发工业含油污水的监测分析方法暂按GB 3550—1983中4.3规定的附件《石油工业废水水质监测分析方法》执行。但在海洋石油开发中使用的破乳剂于该方法油分析波长处均有较强吸收,干扰测定结果。该方法不能满足海洋执法管理的需要。

1986年国际标准化组织提出了红外光谱法ISO/TC 147/SC 2N 176的讨论草案,作为测定水中油的国际标准方法。我们对此方法经过立项研究、现场监测、认为该法用柱吸附法和硅镁型吸附剂排除干扰物质的方法,适合海洋石油开发工业含油污水的分析。同时还根据试剂对环境的影响和海洋石油开发特点,改用四氯化碳作萃取剂和非色散型测油仪进行分析测定。

本标准由国家海洋局提出。

本标准由国家海洋标准计量中心归口。

本标准起草单位:国家海洋环境监测中心、国家海洋局海洋环境保护司。

本标准委托国家海洋环境监测中心负责解释。

本标准主要起草人:戴云从、许丽娜、张笑天、宋天辉、吕吉斌。

中华人民共和国国家标准

海洋石油开发工业

含油污水分析方法

GB/T 17923—1999

Analysis method for oil-bearing wast water
from marine petroleum development industry

1 范围

本标准规定了海洋石油开发工业含油污水的分析方法,特别适用于石油烃类油含量大于10 mg/L的水样分析。对于其他相关浓度的测定允许使用变通的分析方法(增加或减少萃取时的水样用量)。

2 定义

本标准采用下列定义。

油 oil

在规定条件下用四氯化碳可萃取的石油烃类物质。

3 方法提要

石油烃类油被液-液萃取到四氯化碳中。萃取液通过硅镁型吸附柱,排除破乳剂等非烃类极性物质的干扰,烃类油的浓度根据淋出液在 3.4 μm 附近,甲基-次甲基的 C-H 伸展振动的光吸收而测定。

4 试剂和材料

- 4.1 四氯化碳:分析纯,在测量波长处应无吸收或低吸收的。
- 4.2 浓盐酸:分析纯。
- 4.3 无水硫酸镁:分析纯,用前需活化。
- 4.4 戊烷:分析纯。
- 4.5 二次蒸馏水。
- 4.6 硅镁型吸附剂:分析纯,60目~80目,用前需处理。

5 仪器、设备

- 5.1 OCMA-220型非色散红外测油仪(或等效仪器)。
- 5.2 玻璃吸附柱:系硬质玻璃,100 mm×10 mm 内径(见图1)。
- 5.3 玻璃塞分液漏斗:500 mL、1 000 mL。
- 5.4 玻璃塞容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL。
- 5.5 量筒:500 mL、1 000 mL。
- 5.6 移液管:1 mL、2 mL、5 mL。
- 5.7 玻璃漏斗:直径 80 mm。
- 5.8 离心机:0~5 000 r/min。

- 5.9 称量瓶:30×30 和 25×25。
- 5.10 量杯:20 mL、50 mL 各若干。
- 5.11 定量滤纸:直径 12.5 cm。
- 5.12 磨口玻璃瓶:60 mL、100 mL 和 5 L 各若干。
- 5.13 烧杯:25 mL、50 mL、200 mL、500 mL。
- 5.14 干燥器:大、中、小各一个。

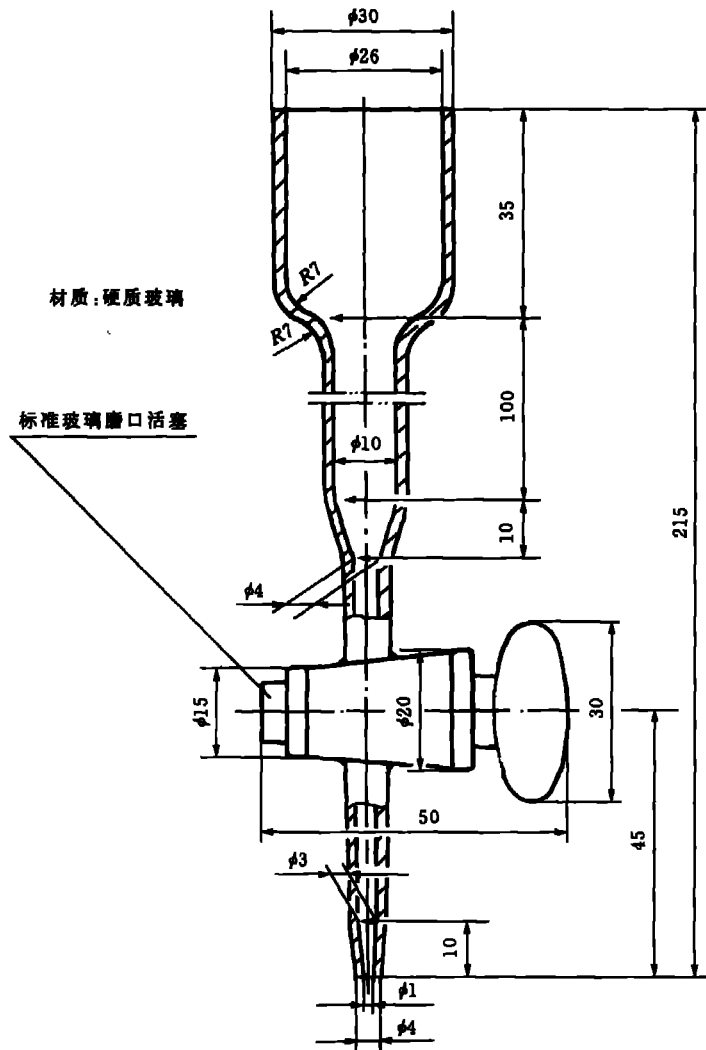


图 1 玻璃吸附柱

6 准备工作

6.1 硅镁型吸附剂的活化

将一定量硅镁型吸附剂放到瓷坩埚里,置于马弗炉中,在 $500^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 下活化 4 h,在炉内冷却到 200°C ,然后移入干燥器中冷却到室温,装进磨口玻璃瓶中,在干燥器中可保存使用一个月。

6.2 减活硅镁型吸附剂的制备

将一定量活化硅镁型吸附剂(6.1)装到磨口玻璃瓶中,按重量百分比,边搅拌边加入 $15\% \pm 0.5\%$ 二次蒸馏水,塞紧瓶盖,用力振摇几分钟,放置过夜即可使用。使用期不能超过一周。

6.3 无水硫酸镁的活化

按 6.1 进行。

6.4 混合四氯化碳储备液

将足量(以够用为准)瓶装四氯化碳充分混合于一大型磨口玻璃瓶中。同一批实验(包括工作曲线)只允许使用同一批混合四氯化碳储备液(以下简称四氯化碳)。

6.5 测量和纯化四氯化碳用吸附柱的制备

将少许用四氯化碳处理过的脱脂棉,轻轻塞进玻璃吸附柱的底部,加入四氯化碳至柱顶变径处,接着边敲打边加入 0.7 g 减活硅镁型吸附剂,待其全部沉入柱底部后,再以同样方法加入约 0.2 g 已活化无水硫酸镁即可使用。柱容量约为 20.1 mg(SP-169)。

6.6 标准油用吸附柱的制备

将少许用四氯化碳处理过的脱脂棉,轻轻塞进玻璃吸附柱的底部,接着边敲打边加入 0.35 g 减活硅镁型吸附剂,待其全部沉入柱底部后,再以同样方法加入约 0.1 g 已活化无水硫酸镁即可。

6.7 标准油制备

标准油采用按下述方法处理过的相应待监测石油平台(油井)正在生产的原油。

6.7.1 高粘度油制备标准油:将大约 1 mL 用活化无水硫酸镁离心干燥处理过的原油与 5 mL 戊烷混合。将此混合液通过制备标准油用吸附柱,弃去前 1 mL 淋出液,进一步用 10 mL 戊烷冲洗此柱,并将全部淋出液收集到一个称量瓶中。在 50℃ 下蒸发溶剂赶走戊烷,制成标准油。

6.7.2 低粘度油制备标准油:将 10 mL 油通过制备标准油用吸附柱,弃去前 1 mL 淋出液,收集随后的淋出液制成标准油。

6.8 标准油储备液

准确称量 $0.100 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 标准油,用四氯化碳定容到 100 mL 容量瓶中。得到浓度为 1 000.00 mg/L 的标准油储备液。

6.9 仪器校正液配制

根据测量范围,用标准油储备液(6.8)和经硅镁型吸附柱(6.5)纯化过的四氯化碳配制浓度为 20.0 mg/L 或 5.00 mg/L 的仪器校正液。

6.10 仪器预热

接通仪器电源,使仪器预热 30 min。

6.11 仪器零点和量程校正

遵照相应仪器说明书,用经硅镁型吸附柱(6.5)纯化过的四氯化碳和仪器校正液对仪器零点和量程进行校正,使仪器处于可使用状态。

7 分析步骤

7.1 制定工作曲线

7.1.1 配制不同浓度的标准油样品:取 6 个 50 mL 容量瓶,分别加入约 20 mL 四氯化碳。用 1 mL 移液管分别移入 0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.50 mL、0.80 mL、1.00 mL 标准油储备液。用四氯化碳定容至刻度。相应配制浓度依次为:2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L、10.0 mg/L、16.0 mg/L、20.0 mg/L。

7.1.2 过柱:过柱是一样一柱分别进行的。过柱前,先慢慢放掉测量用吸附柱中残存的四氯化碳。关闭柱底阀,紧接着小心将 25 mL 标准油溶液(7.1.1)倾入测量用吸附柱中。

7.1.3 控制过柱速度:慢慢打开柱底阀,控制过柱速度。将 15 mL 待测液过柱时间控制在 50~90 s 之间。

7.1.4 弃去前 6 mL 淋出液,准备接收随后的淋出液待测。

7.1.5 逐个测定标准油样柱后淋出液(7.1.4)。分别记录仪器显示器上的读数(油含量,mg/L)。

7.1.6 以 6 个标准油的配制浓度为横坐标,相应标准油样柱后淋出液的测得值(7.1.5)为纵坐标绘制工作曲线;或用最小二乘拟合法,通过回归方程 $y=a+bx$ 进行样品测定。

7.2 分析测定

7.2.1 采样瓶和采样量:一般说来,当污水中油含量偏低或所用仪器的量程较大时可使用 500 mL 磨口玻璃瓶,采集两个 500 mL 污水样品。反之,可使用 500 mL 磨口玻璃瓶,采集两个 200~300 mL 污水样品。做全平行样品测定。

7.2.2 将待测采样瓶中的水样,全部倾入 500 mL 量筒里。记录体积 V_1 后,转入 500 mL 分液漏斗中。用浓盐酸酸化至 $\text{pH} < 2$ 。

7.2.3 用量杯量取 20 mL 四氯化碳,依次洗涤量筒和采样瓶,然后转入分液漏斗中。用力振荡 3 min,注意及时开启活塞放气。让其静止分层。

7.2.4 将定量滤纸叠好,小心放入玻璃过滤漏斗中,加入适量(约 0.1 g)活化无水硫酸镁。将静止分层后的萃取液(7.2.3)过滤到 50 mL 容量瓶中。

7.2.5 再取 20 mL 四氯化碳重复萃取,过滤一次。然后用 5~10 mL 四氯化碳冲洗过滤漏斗,且一并滤入同一 50 mL 容量瓶中(7.2.4)。用四氯化碳定容至体积 V_2 (50 mL)。移取 25 mL 准备过柱。

7.2.6 过柱前,先慢慢放掉测量用吸附柱中残存的四氯化碳。关闭柱底阀,紧接着小心将 25 mL 萃取液(7.2.5)倾入测量用吸附柱中。

7.2.7 控制过柱速度:慢慢打开柱底阀,控制过柱速度。将 15 mL 萃取液过柱时间控制在 50~90 s 之间。

7.2.8 弃去前 6 mL 淋出液,准备接收随后的柱后淋出液。

7.2.9 取 5 mL 淋出液(7.2.8)到 25 mL 容量瓶中,用四氯化碳定容(稀释倍数 $k=5$)。如果仪器的量程较大(如为 100.0 mg/L),此稀释步骤可以免去。

7.2.10 用零点和量程均已校正好的仪器予以测定。记录仪器显示器上的读数 y_0 (淋出液的表现油含量,mg/L)。

8 计算

8.1 利用工作曲线计算

图 2 是由(7.1.6)给出的工作曲线。

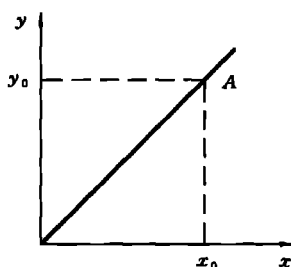


图 2 工作曲线

其中:

x 轴(横坐标)为以 mg/L 表示的标准油样的配制值(7.1.1);

y 轴(纵坐标)为以 mg/L 表示的相应标准油样柱后淋出液的测得值(油含量表现值)。

8.1.1 将由(7.2.10)测得的柱后淋出液(7.2.9)的表现油含量(读数 y_0 ,mg/L)标在 y 轴上,得 y_0 点。

8.1.2 在 y_0 点做平行于 x 轴的直线,交工作曲线于 A 点。

8.1.3 在 A 点做平行于 y 轴的直线,交 x 轴于 x_0 点,得淋出液(7.2.9)的实际油含量 x_0 (mg/L)。

8.1.4 计算结果:被测水样的实际含油量 x 按式(1)计算。

$$x = x_0 \times k \times \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: x ——被测水样的实际含油量,mg/L;

x_0 ——由工作曲线查得的柱后淋出液的实际油含量,mg/L;

k ——5 mL 柱后淋出液(7.2.9)的稀释倍数;

V_1 ——由被测水样(7.2.2)记录的实际被测体积,mL;

V_2 ——四氯化碳萃取液(7.2.5)的定容体积,mL。

8.2 利用回归方程计算

式(2)系由(7.1.6)给出的回归方程

$$y = 0.0833 + 0.7167x \quad \dots\dots\dots(2)$$

其相关系数 $R=0.9998$ 。

8.2.1 根据由(7.2.10)测得的淋出液(7.2.9)的表观油含量 y_0 ,经由式(2),计算得到淋出液(7.2.9)的实际油含量 x_0 值。

8.2.2 计算

按 8.1.4 进行。

8.3 结果报出

计算结果以两次全平行样品测定结果的算术平均值报出。

9 统计特性

回收率范围:87.4%~104%

平均回收率:89.3%

标准偏差 $S:0.76$ mg/L

10 潜在误差和干扰

10.1 如果不使用作为样品防腐剂的盐酸,那种用四氯化碳可萃取的未被酸化的物质将不能被硅镁型吸附剂吸附。所以在测量液中将出现上述未被酸化的物质。

10.2 如果需要测定样品的 pH 值,请不要用电极法,小心地利用 pH 试纸更为可取。

10.3 要特别注意测量时的温度影响。因为不同的温度会导致不同的萃取效率,不同的硅镁型吸附剂的吸附效率和不同的吸收系数。所以,工作曲线和回归方程应现用现做,使用期最长不能超过一周。

10.4 当难以得到均匀体系时,如果样品用量又偏少,那将是最大的误差来源。某些乳浊液也不可能用萃取前酸化的办法完全被破乳,所以,就应适当延长静止分层的时间(见 7.2.3)。

10.5 如果分析工作在 24 h 内尚不能进行,应将样品酸化至 $\text{pH}=2$,并储存在 4°C 的冰箱中,同时标明所加防腐剂的重量或体积。

10.6 任何能通过硅镁型吸附柱的非烃类油物质,在分析波长($3.4 \mu\text{m}$)处的吸收都会引起干扰。