

ICS

# Q/JLBG

## 吉林市吉光科技有限责任公司企业标准

Q/JLBG 01-2019

---

四氯乙烯红外分光光度测油方法操作规程

C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> Infrared spectrophotometer measure oil method

The working instruction

2019-01-28 发布

2019-01-28 实施

---

吉林市吉光科技有限责任公司 发布

## 前 言

《红外分光测油仪》是测油专用的红外分光光度计。本规程 Q/JLBG 01-2019 是以《红外分光测油仪》产品标准编制的使用操作规程。规程中打开了《红外分光测油仪》产品中用四氯乙烯的功能。将原有四氯化碳红外分光光度法测油技术，更改成四氯乙烯红外分光光度法测油技术，用四氯乙烯代替了四氯化碳。并规定了采用的萃取方法、萃取比及方法检出限。同时，公布了《四氯乙烯的精制方法》和《稀释法测量萃取效率》。

本规程由吉林市吉光科技有限责任公司提出并归口管理。

本规程由吉林市吉光科技有限责任公司负责起草。

本规程主要起草人：何新鹏。

本规程于2019年1月28日首次发布。

## 目 次

一、仪器操作	1
二、实验室操作	1
三、四氯乙烯与四氯化碳的差别及操作	4
四、四氯乙烯油标准溶液的配制及仪器检验	4
五、市售油标准溶液准确度的测定	6
六、本规程与国标“HJ 637-2018”的完善与提高	6
七、建议	6
八、声明	7

# 四氯乙烯红外分光光度测油方法操作规程

为了提高国标 HJ 637-2018 测油技术水平和环境监测技术水平，根据《红外分光测油仪》产品标准，结合用户工作中出现的实际问题，编写本规程。本规程的测油方法检出限是 0.01mg/L。

## 一、仪器操作

1.1 本规程针对采用四氯乙烯萃取剂和《红外分光测油仪》，编写的操作规程。全称“四氯乙烯红外分光光度测油方法操作规程”。该规程使用的《红外分光测油仪》应满足目次四“四氯乙烯油标准溶液的配制及仪器检验”的技术要求。

1.2 将《红外分光测油仪》放置在不阳光直射、周围无动力设备、常温、通风的环境中。当高、低温和湿度超出最佳使用环境范围，要特别注意化学试剂的结晶或蒸发，会对测量工作带来轻微影响。尽量满足仪器的最佳使用环境。

1.3 打开《红外分光测油仪》电源，仪器预热两小时后，用四氯乙烯调整满度在 95%。假若调不到 95%，而四氯化碳能调到。确定！该四氯乙烯已经变质，不能用，无须争议。必须更换，或将该四氯乙烯精制到能调到满度的基本要求。

1.4 按厂家提供的参数见产品合格证，修改仪器参数。

## 二、实验室操作

### 2.1 四氯乙烯纯度的检验

用四氯乙烯空白液建立平台，观察谱图是否合格。按仪器提供的四氯乙烯标准图形检验四氯乙烯的纯度，直到合格为止。同时，观察波长是否准确（亚甲基波长 3 413nm、波数 2 930 $\text{cm}^{-1}$ ，仪器会有红线显示波数 2 930 $\text{cm}^{-1}$ ），最高吸光度国标要求 0.34 (A)，仪器厂家要求 0.25 (A) 严格于国家标准。

### 2.2 四氯乙烯存放要求：

2.2.1 低温 $<4^{\circ}\text{C}$ ，无光线照射；

2.2.2 密闭（注意瓶盖的污染，瓶内剩余空间越少越好），用多少，取多少，只出不进；

2.2.3 避免经常强烈振动，摇晃。

### 2.3 市售四氯乙烯主要用于衣物的干洗，请选择红外测油专用四氯乙烯

2.3.1 四氯乙烯的回收。将用过的四氯乙烯，回收到 20 升玻璃瓶中，用水封存。

2.3.2 四氯乙烯的精制：用 2000mL 蒸馏瓶，加入 100g 硅酸镁（60-100）目，和 100g 层析硅胶（60-100）目，再加入 1500mL 四氯乙烯，需要蒸馏两次。检验合格后存放。回收的四氯乙烯通过该精制方法的精制可重复使用。

2.4 应急：变质的四氯乙烯可用自来水反复激烈萃取，也能达到精制效果，可以临时使用。用完之后，存放好，集中按《2.3.2 条四氯乙烯的精制》的方法精制，重复使用。

2.5 由于，四氯乙烯粘度较大，当室温较低会有不均匀现象。使用时需要轻微摇匀。

## 2.6 采样器具的检验

无论采样器具的清洁度如何，必须用四氯乙烯空白液冲刷检验采样器具被油污染的情况，不得凭想象、推测、经验放弃检验。不得使用塑料瓶、塑料桶、橡胶桶、汽油桶等非专业采样工具。

## 2.7 射流萃取技术

水样萃取方法的选择。本规程不支持摇摆法、振荡法、搅拌法、反泡法萃取水样。支持射流萃取法和手工萃取法。以下是采用射流萃取器萃取的技术条款：

2.7.1 事故水样、异常水样的处理及测量该水样取样量的划分：高浓度取水样 50mL，萃取剂 50mL 射流萃取。低浓度取水样 1000mL，萃取剂 25mL 射流萃取。

2.7.2 事故水样、异常水样在萃取中四氯乙烯假若被大部分，或全部乳化，可以再加一倍四氯乙烯进行萃取，测量前，在对话框中键入萃取剂体积增加一倍。测量。

2.7.3 事故水样、异常水样萃取后，浓度特别高无法测量。这时，需要将萃取液稀释。取 1mL 萃取液稀释到 100mL 容量瓶后测量，稀释 100 倍，测量前键入稀释倍数 100 倍，测量。当浓度还高，再取 1mL 稀释后的溶液，再稀释到另一 100mL 容量瓶中，测量前键入稀释倍数 100，测量。共稀释了 10000 倍。对待这样的水样一定要特别注意它对所用器具的污染程度。一定要认真清洗被它污染的器具。当被测水样不知浓度多高时可采用该方法测量。注意：千万不要在萃取瓶中再加入无油水（自来水）稀释重新萃取，这样做是达不到稀释倍数的。同时，也要注意，不要将含油很高的水样与含油很低的水样一起测量。

2.7.4 当水样萃取后萃取剂体积变少，大约不足 10mL 时（不要取出萃取剂），请再加入 1 倍萃取剂重新萃取，测量前键入萃取剂体积增加 1 倍，测量即可。注意：当水样萃取后萃取剂体积变少，不足 10mL 时，强行取出该萃取液再加入新的萃取剂稀释到刻度是错误的！

2.7.5 当水样在萃取时，不要长时间翻泡使萃取剂挥发损失影响萃取效率。

2.7.6 测量工业废水。取工业废水 50mL 和四氯乙烯 50mL 萃取，是最佳萃取体积，检

出限是 0.4mg/L，已经达到工业排放标准 10mg/L 的要求。注意：不要取 500mL，或 1000mL 工业废水用射流萃取器萃取，否则，会严重的污染所用的一切玻璃器具，清理干净是一件很麻烦的事。

2.7.7 测量降水、地表水、地下水。取 1000mL 水样和 25mL 四氯乙烯，是最佳萃取比。检出限是 0.01mg/L，高于重量法测油、紫外法测油、非色散红外法测油。测量结果具有全球可比性。扩展射流萃取法：用 2000mL 射流萃取器萃取。取 2000mL 水样和 25mL 四氯乙烯萃取，检出限是 0.005mg/L，适合环境背景值的监测。

2.7.8、加标回收。当水样萃取后，可进行油标准溶液的加标回收测量。注意：不能将油标准溶液直接加到水样中进行所谓的水样加标回收。因为，油标准溶液是不溶于水的有机物，油标准溶液在水中无法均匀的分布。这种加标方法是错误的！只有人们找到合适的扩散剂，也就是即能溶于油，又能溶于水，并且在油的红外波段没有特征吸收的物质，才能将油标液通过扩散剂溶于水中，才能做水样中油的加标回收测量。可是，目前，还没有发现这种试剂。假如：任性的进行水样加标回收，必须说明扩散剂的名称。用户可采用稀释法测量萃取效率，方法如下：**取某一容器中废水 1000mL，加入 25mL 萃取剂，萃取后测量，假如测量的结果是 80mg/L。然后，再取该水样用无油水（自来水）稀释一倍，摇匀。理论浓度应是 40mg/L。取稀释后的水样 1000mL，加入 25mL 萃取剂，萃取后测量，假如测量结果是 39.5mg/L。计算萃取效率=39.5/40=98.75%。这种方法称作：稀释法测量萃取效率。**其它的萃取方法也可以借鉴这种方法测量萃取效率。这也就是说，我单位为什么要选择“射流萃取技术”，而不推荐其它萃取设备的主要原因。

2.7.9 对所用的玻璃器具、化学试剂，必须用四氯乙烯冲刷检验被油污染的程度。不得使用塑料、橡胶及其它有机制品。例如：各种有机洗涤剂、塑料注射器、塑料洗瓶、塑料滴管、塑料吸管等有机器具。

#### 2.7.10 测量

2.7.10.1 石英比色皿及所用的容量瓶、刻度吸管等玻璃器具只能经过四氯乙烯清洗，再采用热吹风机加热吹干。

2.7.10.2 请将合格的四氯乙烯再通过无水硫酸钠吸水检验合格后备用。四氯乙烯油标准系列溶液采用备用液配制。由于，四氯乙烯的粘度较大，当室温较低时，需要轻微摇匀四氯乙烯后再配制标准溶液。

2.7.10.3 当被测水样批量较大时，请将多瓶四氯乙烯合并到大瓶中，统一空白值，统一

通过无水硫酸钠吸水，检验合格后使用。

2.7.10.4 由于，四氯乙烯是否变质的不可预见性，使用前一定要经过“建立平台”检验，确定是否合格。剩余的四氯乙烯一定要低温、避光保存。

### 三、四氯乙烯与四氯化碳的差别及操作

3.1 在红外测油波段，四氯化碳和四氯乙烯两者的本底值不同。请参见本机提供的四氯乙烯和四氯化碳的标准图形。对比可见四氯乙烯在波数  $2930\text{cm}^{-1}$  处有较强的吸收，而四氯化碳没有。

3.2 四氯化碳的挥发性要比四氯乙烯高。

3.3 四氯乙烯的粘度要比四氯化碳高。

3.4 四氯乙烯的毒性略低于四氯化碳。

3.5 主要的原因是四氯化碳受“蒙特利尔条约”限制，四氯乙烯不受限制。

3.6 测量四氯乙烯油标液图形没有四氯化碳宽。

以上 3.1-3.6 条款是不可抗拒的理由，无需争辩。

3.7 四氯乙烯的操作。由于，生产四氯乙烯的企业对四氯乙烯添加的各种稳定剂均在保密中。目前，还没有规定四氯乙烯稳定剂的具体成分。所以，各企业生产的四氯乙烯稳定性相差较大。本规程不推荐任何企业生产的四氯乙烯。为了解决这类问题，我们推荐采用“2.3.2 四氯乙烯的精制方法”，自己精制，排除市场采购的四氯乙烯质量问题。

### 四、四氯乙烯油标准溶液的配制及仪器检验（需要万分之一天平）

#### 4.1 正十六烷标准溶液的配制

称取纯度 99.9% 正十六烷 1.000g，置入 100mL 容量瓶中，用四氯乙烯稀释到刻度，摇匀。浓度是 10.0g/L，误差  $<|1|\%$ 。因，称量精度、容量瓶精度、试剂纯度和操作环境、操作误差的影响不标 10000mg/L。有条件的用户可封装到安瓶中，在低温、避光的条件下，可保存 5 年。在无安瓶封装的条件下，不要超过 1 个月。

#### 4.2 异辛烷标准溶液的配制

称取纯度 99.9% 异辛烷 1.000g，置入 100mL 容量瓶中，用四氯乙烯稀释到刻度，摇匀。浓度是 10.0g/L，误差  $<|1|\%$ 。有条件的用户可封装到安瓶中，在低温、避光的条件下，可保存 5 年。在无安瓶封装的条件下，不要超过 1 个月。

#### 4.3 苯标准溶液的配制

称取纯度 99.9% 苯 1.000g，置入 100mL 容量瓶中，用四氯乙烯稀释到刻度，摇匀。浓度

是 10.0g/L，误差 $<|1|%$ 。有条件的用户可封装到安瓶中，在低温、避光的条件下，可保存 5 年。在无安瓶封装的条件下，不要超过 1 个月。

#### 4.4 混合油标准溶液的配制

取 6.5mL 正十六烷、2.5mL 异辛烷和 1.0mL 苯，混合到 20mL 容量瓶中，摇匀。称取 1.000g，置入 100mL 容量瓶中，用四氯乙烯稀释到刻度，摇匀。浓度是 10.0g/L，误差 $<|1|%$ 。有条件的用户可封装到安瓶中，在低温、避光的条件下，可保存 5 年。在无安瓶封装的条件下，不要超过 1 个月。

#### 4.5 标准溶液的稀释

取 10.0g/L 正十六烷标准溶液 5.00mL，稀释到 50mL 容量瓶中，摇匀。浓度是 1.00g/L 正十六烷标准溶液。再取浓度 1.00g/L 正十六烷标准溶液 1.00mL 稀释到 50mL 容量瓶中，浓度是 20mg/L 正十六烷标准溶液。用该液检验仪器校正系数的准确性。

取 10.0g/L 异辛烷标准溶液 5.00mL，稀释到 50mL 容量瓶中，摇匀。浓度是 1.00g/L 异辛烷标准溶液。再取浓度 1.00g/L 异辛烷标准液 1.00mL 稀释到 50mL 容量瓶中，浓度是 20mg/L 异辛烷标准溶液。用该液检验仪器校正系数的准确性。

取 10.0g/L 苯标准溶液 5.00mL，稀释到 50mL 容量瓶中，摇匀。浓度是 1.00g/L 苯标准溶液。再取浓度 1.00g/L 苯标准溶液 5.00mL 稀释到 50mL 容量瓶中，浓度是 100mg/L 苯标准溶液。用该液检验仪器校正系数的准确性。

取 10.0g/L 混合油标准溶液 5.00mL，稀释到 50mL 容量瓶中，摇匀。浓度是 1.00g/L 混合油标准溶液。再取浓度 1.00g/L 混合油标准溶液 5.00mL 稀释到 50mL 容量瓶中，浓度是 100mg/L 混合油标准溶液。用该液检验仪器校正系数的准确性。

#### 4.6 仪器校正系数准确度的检验

测量 20mg/L 正十六烷标准溶液，要求误差均 $<|10|%$ ；

测量 20mg/L 异辛烷标准溶液，要求误差均 $<|10|%$ ；

测量 100mg/L 苯标准溶液，要求误差均 $<|10|%$ ；

测量 100mg/L 混合油标准溶液，要求误差均 $<|10|%$ ；

#### 4.7 仪器测量范围的检验

标准系列的配制：分别取 1.00g/L 混合油标准溶液（0.1、0.25、1.0、2.5、5.0）mL，稀释到各个 50mL 容量瓶中，浓度分别是（2、5、20、50、100）mg/L，测量相关系数，要求  $r>0.999$ 。



#### 4.8 甲基分辨率的检验

测量 50mg/L 混合油标准溶液，观察波数 2960cm<sup>-1</sup> 最高峰与右侧最低谷，要求透光度差值应>1%(T%)，在 2960cm<sup>-1</sup> 处没有最高峰也就是没有甲基的仪器，不得使用。

#### 4.9 检出限的检验

比色皿经过四氯乙烯清洗、加热吹干冷却后，轻微摇匀四氯乙烯，加入比色皿中，调整满度在 95%，然后点击“建立平台”，再测量该四氯乙烯空白液，测量结果要求响应值<0.2mg/L。然后，再测量 0.4mg/L 油标准溶液（在配制 0.4mg/L 油标准溶液室温较低时要轻微摇匀四氯乙烯），在油的波数 2930cm<sup>-1</sup>、2960cm<sup>-1</sup> 处有明显吸光度，响应值应在（0.3-0.5）mg/L。

4.10 所用四氯乙烯配制的标准溶液，没有安瓶封装，在低温、避光的条件下，有效期<5 天。使用前请测量验证有效性。正常操作是当天打开安瓶，当天稀释、当天使用。所以，四氯乙烯油标准溶液需要经常测量验证准确度。

### 五、市售油标准溶液准确度的确定

技术依据：需要高浓度 10.0g/L 四氯乙烯油标准溶液稀释后，检验低浓度四氯乙烯标准溶液的准确度。

各种考核样、质控样、标准溶液，由于，存放环境和时间的关系，建议配制浓度在（1-10）g/L，用稀释倍数控制使用的测量范围。例如：考核样 15mg/L 油标准溶液，可以配制 1.5g/L 油标准溶液传递，考核时注明稀释倍数 100 后测量。

### 六、本规程与国标“HJ 637-2018”的完善与提高

6.1 国标“HJ 637-2018”的检出限是 0.06mg/L。本规程的检出限是 0.01mg/L。

6.2 国标“HJ 637-2018”萃取比是 500：50（10:1）。本规程规定采用了高性能射流萃取技术，提高了萃取比 1000：25（40:1）。

6.3 本规程添加了按仪器提供的四氯乙烯标准图形、检验四氯乙烯的纯度方法和《精制四氯乙烯》的方法，达到了四氯乙烯重复使用，无须处理和排放的目的。

6.4 本规程提出了《稀释法测量萃取效率》的具体方法。

### 七、建议

7.1 当前，生产红外测油专用四氯乙烯的单位比较多，市面上各种五花八门的红外测油专用四氯乙烯遍地都有。可是，真正能用的四氯乙烯并不多。一些生产厂商也因为需要量加大，或在技术上的原因，而忽视了产品质量，使用户没有了依靠。建议：用户实验室必须配

备 2000mL 蒸馏器，以及硅酸镁和层析硅胶，自己精制、按仪器提供的四氯乙烯纯度标准检验，摆脱市场的束缚。

7.2 由于，四氯乙烯红外分光光度法测油技术，不受油品变化的影响，具有全球测油数据可比性。这是测油技术的最大优势。而，其他测油方法随着油品变化而变化，测量结果没有可比性。并且，四氯乙烯红外分光光度法测油技术的灵敏度也远远高于重量法测油、紫外法测油、非色散红外法测油等其他方法。所以，建议：在测量降水、地表水、地下水的测油工作中，尽快使用先进的四氯乙烯红外分光光度法测油技术替代落后的测油技术。

7.3 由于，环境本底中的降水、地表水、地下水含油量较低，采用当前的测油技术是无法测出油的轻度污染，也无法了解油在环境中的污染分布情况。建议：采用“扩展射流萃取”技术，提高测油方法的灵敏度，使测油技术达到 0.005mg/L，这样就能测量出环境中油的轻微污染，及油的分布情况。提高环境监测技术水平。

## 八、声明

- 8.1 本规程不评价任何单位、任何个人、任何标准、任何有关规程；
  - 8.2 本规程只用于《四氯乙烯红外分光光度法》测油技术的参考；
  - 8.3 任何单位和个人未经我单位同意不得修改其内容转为他用；
  - 8.4 本规程采用我单位生产的《红外分光测油仪》编写，针对性较强；
  - 8.5 本规程采用了《红外分光测油仪》发明人的意见编写。
-