



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 637-2018

代替 HJ 637-2012

水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法

**Water quality — Determination of petroleum, animal fats and vegetable
oils — Infrared spectrophotometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-10-10 发布

2019-01-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理.....	7
13 注意事项.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中石油类和动植物油类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定工业废水和生活污水中石油类和动植物油类的红外分光光度法。

本标准是对《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）的修订，原起草单位为：长春市环境监测中心站。修订的主要内容如下：

——修改方法适用范围为工业废水和生活污水；

——修改“总油”名称为“油类”；

——修改萃取剂为四氯乙烯。

自本标准实施之日起，原标准《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：广东省环境监测中心。

本标准验证单位：广州市环境监测中心站、清远市环境监测站、肇庆市环境监测站、湖南省环境监测中心站、广东省水文水资源监测中心和济南市环境监测中心站。

本标准生态环境部2018年10月10日批准。

本标准自2019年1月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法

警告：实验中所使用的四氯乙烯对人体健康有害，标准溶液配制、样品制备以及测定过程应在通风橱内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中石油类和动植物油类的红外分光光度法。

本标准适用于工业废水和生活污水中的石油类和动植物油类的测定。

当取样体积为 500 ml，萃取液体积为 50 ml，使用 4 cm 石英比色皿时，方法检出限为 0.06 mg/L，测定下限为 0.24 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

油类 oil and grease

指在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能够被四氯乙烯萃取且在波数为 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处有特征吸收的物质，主要包括石油类和动植物油类。

3.2

石油类 petroleum

指在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能够被四氯乙烯萃取且不被硅酸镁吸附的物质。

3.3

动植物油类 animal fats and vegetable oils

指在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能够被四氯乙烯萃取且被硅酸镁吸附的物质。

4 方法原理

水样在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下用四氯乙烯萃取后，测定油类；将萃取液用硅酸镁吸附去除动植物油类等极性物质后，测定石油类。油类和石油类的含量均由波数分别为 2930 cm^{-1} (CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动)、 2960 cm^{-1} (CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动) 和 3030 cm^{-1} (芳香环中 C—H 键的伸缩振动) 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，根据校正系数进行计算；动

植物油类的含量为油类与石油类含量之差。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

5.1 盐酸： ρ (HCl) = 1.19 g/ml，优级纯。

5.2 盐酸溶液：1+1。

用盐酸（5.1）配制。

5.3 四氯乙烯（ C_2Cl_4 ）：以干燥 4 cm 空石英比色皿为参比，在 2800 cm^{-1} ~ 3100 cm^{-1} 之间使用 4 cm 石英比色皿测定四氯乙烯， 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处吸光度应分别不超过 0.34、0.07、0。

5.4 正十六烷（ $C_{16}H_{34}$ ）：色谱纯。

5.5 异辛烷（ C_8H_{18} ）：色谱纯。

5.6 苯（ C_6H_6 ）：色谱纯。

5.7 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

置于马弗炉内 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 4 h，稍冷后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

5.8 硅酸镁（ $MgSiO_3$ ）： $150\text{ }\mu\text{m}$ ~ $250\text{ }\mu\text{m}$ （100 目~60 目）。

取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置于马弗炉内 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 4 h，稍冷后移入干燥器中冷却至室温。称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的质量，按 6%（m/m）比例加入适量的蒸馏水，密塞并充分振荡，放置 12 h 后使用，于磨口玻璃瓶内保存。

5.9 玻璃棉

使用前，将玻璃棉用四氯乙烯（5.3）浸泡洗涤，晾干备用。

5.10 正十六烷标准贮备液： $\rho\approx 10000\text{ mg/L}$ 。

称取 1.0 g（准确至 0.1 mg）正十六烷（5.4）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.3）定容，摇匀。 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光可保存 1 年。

5.11 正十六烷标准使用液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

将正十六烷标准贮备液（5.10）用四氯乙烯（5.3）稀释定容于 100 ml 容量瓶中。

5.12 异辛烷标准贮备液： $\rho\approx 10000\text{ mg/L}$ 。

称取 1.0 g（准确至 0.1 mg）异辛烷（5.5）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.3）定容，摇匀。 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光可保存 1 年。

5.13 异辛烷标准使用液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

将异辛烷标准贮备液（5.12）用四氯乙烯（5.3）稀释定容于 100 ml 容量瓶中。

5.14 苯标准贮备液： $\rho\approx 10000\text{ mg/L}$ 。

称取 1.0 g（准确至 0.1 mg）苯（5.6）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.3）定容，摇匀。 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光可保存 1 年。

5.15 苯标准使用液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

将苯标准贮备液（5.14）用四氯乙烯（5.3）稀释定容于 100 ml 容量瓶中。

5.16 石油类标准贮备液： $\rho\approx 10000\text{ mg/L}$ 。

按 65:25:10 (V/V) 的比例, 量取正十六烷 (5.4)、异辛烷 (5.5) 和苯 (5.6) 配制混合物。称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 混合物于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.3) 定容, 摇匀。0℃~4℃冷藏、避光可保存 1 年。

注: 也可按 5:3:1 (V/V) 的比例, 量取正十六烷、姥鲛烷和甲苯配制混合物。

5.17 石油类标准使用液: $\rho=1000$ mg/L。

将石油类标准贮备液 (5.16) 用四氯乙烯 (5.3) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。

5.18 吸附柱

在内径 10 mm, 长约 200 mm 的玻璃柱出口处填塞少量的玻璃棉 (5.9), 将硅酸镁 (5.8) 缓缓倒入玻璃柱中, 边倒边轻轻敲打, 填充高度约为 80 mm。

6 仪器和设备

6.1 红外测油仪或红外分光光度计: 能在 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处测量吸光度, 并配有 4 cm 带盖石英比色皿。

6.2 水平振荡器。

6.3 采样瓶: 500 ml 广口玻璃瓶。

6.4 玻璃漏斗。

6.5 三角瓶: 50 ml, 具塞磨口。

6.6 比色管: 25 ml、50 ml, 具塞磨口。

6.7 分液漏斗: 1000 ml, 具聚四氟乙烯旋塞。

6.8 量筒: 1000 ml。

6.9 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 的相关规定用采样瓶 (6.3) 采集约 500 ml 水样后, 加入盐酸溶液 (5.2) 酸化至 $\text{pH}\leq 2$ 。

7.2 样品的保存

如样品不能在 24 h 内测定, 应在 0℃~4℃冷藏保存, 3 d 内测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 油类试样的制备

将样品转移至 1000 ml 分液漏斗 (6.7) 中, 量取 50 ml 的四氯乙烯 (5.3) 洗涤样品瓶后, 全部转移至分液漏斗 (6.7) 中, 充分振荡 2 min, 并经常开启旋塞排气, 静置分层; 用镊子取玻璃棉 (5.9) 置于玻璃漏斗 (6.4), 取适量的无水硫酸钠 (5.7) 铺于上面; 打开分液漏斗旋塞, 将下层有机相萃取液通过装有无水硫酸钠 (5.7) 的玻璃漏斗 (6.4) 放至 50 ml 比色管 (6.6) 中, 用适量四氯乙烯 (5.3) 润洗玻璃漏斗 (6.4), 润洗液合并至萃取液中, 用四氯乙烯 (5.3) 定容至刻度。将上层水相全部转移至量筒, 测量样品体积并记录。

注: 可使用自动萃取替代手动萃取; 可用硅酸铝过滤棉替代玻璃棉, 硅酸铝过滤棉使用前应置于马弗

炉内550 °C下加热4 h，冷却后使用。

7.3.2 石油类试样的制备

7.3.2.1 振荡吸附法

取25 ml萃取液，倒入装有5 g硅酸镁（5.8）的50 ml三角瓶（6.5），置于水平振荡器（6.2）上，连续振荡20 min，静置，将玻璃棉（5.9）置于玻璃漏斗（6.4）中，萃取液倒入玻璃漏斗（6.4）过滤至25 ml比色管（6.6），用于测定石油类。

7.3.2.2 吸附柱法

取适量的萃取液过硅酸镁吸附柱（5.18），弃去前5 ml滤出液，余下部分接入25 ml比色管（6.6）中，用于测定石油类。

7.4 空白试样的制备

用实验用水加入盐酸溶液（5.2）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，按照试样的制备（7.3）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 校准

分别量取2.00 ml正十六烷标准使用液（5.11）、2.00 ml异辛烷标准使用液（5.13）和 10.00 ml苯标准使用液（5.15）于3个100 ml容量瓶中，用四氯乙烯定容至标线，摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为20.0 mg/L、20.0 mg/L和100 mg/L。

以4 cm石英比色皿加入四氯乙烯为参比，分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。将正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度按照公式（1）联立方程式，经求解后分别得到相应的校正系数 X 、 Y 、 Z 和 F 。

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \cdot \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \quad (1)$$

式中： ρ ——四氯乙烯中油类的含量，mg/L；

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度；

X ——与 CH_2 基团中C—H键吸光度相对应的系数，mg/L/吸光度；

Y ——与 CH_3 基团中C—H键吸光度相对应的系数，mg/L/吸光度；

Z ——与芳香环中C—H键吸光度相对应的系数，mg/L/吸光度；

F ——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 2930 cm^{-1} 与 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

对于正十六烷和异辛烷，由于其芳香烃含量为零，即 $A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} = 0$ ，则有：

$$F = \frac{A_{2930}(H)}{A_{3030}(H)} \quad (2)$$

$$\rho(H)=X \cdot A_{2930}(H)+Y \cdot A_{2960}(H) \quad (3)$$

$$\rho(I)=X \cdot A_{2930}(I)+Y \cdot A_{2960}(I) \quad (4)$$

由公式 (2) 可得 F 值, 由公式 (3) 和 (4) 可得 X 和 Y 值。对于苯, 则有:

$$\rho(B)=X \cdot A_{2930}(B)+Y \cdot A_{2960}(B)+Z \cdot \left(A_{3030}(B)-\frac{A_{2930}(B)}{F} \right) \quad (5)$$

由公式 (5) 可得 Z 值。

式中: $\rho(H)$ ——正十六烷标准溶液的浓度, mg/L;

$\rho(I)$ ——异辛烷标准溶液的浓度, mg/L;

$\rho(B)$ ——苯标准溶液的浓度, mg/L。

$A_{2930}(H)$ 、 $A_{2960}(H)$ 、 $A_{3030}(H)$ ——各对应波数下测得正十六烷标准溶液的吸光度;

$A_{2930}(I)$ 、 $A_{2960}(I)$ 、 $A_{3030}(I)$ ——各对应波数下测得异辛烷标准溶液的吸光度;

$A_{2930}(B)$ 、 $A_{2960}(B)$ 、 $A_{3030}(B)$ ——各对应波数下测得苯标准溶液的吸光度。

注1: 可采用姥鲛烷代替异辛烷、甲苯代替苯, 以相同方法测定校正系数。

注2: 红外分光光度计或红外测油仪出厂时如果设定了校正系数, 可以直接按11.3.1进行校正系数的检验。

8.2 测定

8.2.1 油类的测定

将萃取液(7.3.1)转移至4 cm石英比色皿中, 以四氯乙烯作参比, 于2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。

8.2.2 石油类的测定

将经硅酸镁吸附后的萃取液(7.3.2)转移至4 cm石英比色皿中, 以四氯乙烯作参比, 于2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。

8.3 空白试样的测定

按与试样测定(8.2)相同的步骤, 进行空白试样(7.4)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 计算

9.1.1 油类或石油类浓度的计算

样品中油类或石油类浓度按公式(6)计算:

$$\rho = \left[X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \cdot \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \right] \cdot \frac{V_0 \cdot D}{V_w} - \rho_0 \quad (6)$$

式中: ρ ——样品中油类或石油类的浓度, mg/L;

ρ_0 ——空白样品中油类或石油类的浓度, mg/L;

X ——与 CH_2 基团中 $\text{C}-\text{H}$ 键吸光度相对应的系数, mg/L/吸光度;

Y ——与 CH_3 基团中 $\text{C}-\text{H}$ 键吸光度相对应的系数, mg/L/吸光度;

Z ——与芳香环中C—H键吸光度相对应的系数，mg/L/吸光度；

F ——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在2930 cm^{-1} 与3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度；

V_0 ——萃取溶剂的体积，ml；

V_w ——样品体积，ml；

D ——萃取液稀释倍数。

9.1.2 动植物油类浓度的计算

样品中动植物油类按公式（7）计算：

$$\rho(\text{动植物油类}) = \rho(\text{油类}) - \rho(\text{石油类}) \quad (7)$$

式中： $\rho(\text{动植物油类})$ ——样品中动植物油类的浓度，mg/L；

$\rho(\text{油类})$ ——样品中油类的浓度，mg/L；

$\rho(\text{石油类})$ ——样品中石油类的浓度，mg/L。

9.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对配制浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L的石油类样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：2.4%~13%，0.8%~4.7%和0.8%~3.6%；实验室间相对标准偏差分别为：20%、9.7%和5.9%；重复性限 r 分别为：0.05 mg/L、0.08 mg/L和0.26 mg/L；再现性限 R 分别为：0.13 mg/L、0.26 mg/L和0.65 mg/L。

六家实验室对含石油类浓度为0.94 mg/L、1.84 mg/L的工业废水以及生活污水两种不同类型的实际样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：1.1%~4.7%和1.0%~5.2%；实验室间相对标准偏差分别为：6.2%和9.1%，重复性限 r 分别为：0.09 mg/L和0.17 mg/L；再现性限 R 分别为：0.18 mg/L和0.50 mg/L。

10.2 准确度

六家实验室分别对空白样品进行了加标分析测定，加标量分别为0.10 mg、0.50 mg、2.00 mg，重复测定6次。加标回收率范围分别为：75%~138%，78%~104%，81%~95%；加标回收率最终值分别为：111%±44%，94%±18%，91%±11%。

六家实验室分别对工业废水以及生活污水两种不同类型的实际水样进行石油类加标回收率测定，加标量分别为0.50 mg、1.00 mg，重复测定6次。加标回收率范围分别为：84%~98%，81%~100%；加标回收率最终值分别是：92%±11%和91%±15%。

11 质量保证与质量控制

11.1 四氯乙烯品质检验

四氯乙烯须避光保存。使用前须按照（5.3）进行四氯乙烯品质检验和判定，确认符合

要求后方可使用。

11.2 空白试验

每分析一批（≤20个）样品至少做一个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法测定下限。

11.3 校准检验

11.3.1 校正系数的检验

每批样品均应进行校正系数的检验，使用时根据所需浓度，取适量石油类标准使用液（5.17），以四氯乙烯为溶剂配制适当浓度的石油类标准溶液，与试样测定（8.2）相同的步骤进行测定，按照公式（1）计算石油类标准溶液的浓度。如果测定值与标准值的相对误差在±10%以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

每季度至少测定3个浓度点的标准溶液进行校正系数的检验。

11.3.2 标准样品检验

必要时，使用有证标准物质/样品进行检验。

12 废物处理

四氯乙烯废液应集中存放于密闭容器中，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 同一批样品测定所使用的四氯乙烯应来自同一瓶，如样品数量多，可将多瓶四氯乙烯混合均匀后使用。

13.2 所有使用完的器皿置于通风橱内挥发完后清洗。

13.3 对于动植物油类含量>130 mg/L的废水，萃取液需要稀释后再按照试样的制备（7.3）步骤操作。