

# 四氯乙烯红外分光光度测油方法操作规程

## 编制说明

---

自从《红外分光测油仪》发明以来，不足一年，1995年“蒙特利尔条约”就限制使用四氯化碳。而“红外分光测油仪”测油技术中萃取剂使用的就是四氯化碳。我单位在非常艰苦的环境中经过多年的研究，终于研究出替代四氯化碳的试剂-四氯乙烯。本应尽快上市，却受到了不正当竞争的影响，几乎把我企业逼向绝路无人过问，使用法律也无效。不得不先放弃四氯乙烯的上市。我国政府在2010年已经禁止使用四氯化碳。我单位也无法理睬。2013年我企业经济形势有所好转，在有关部门的要求下，重开“四氯乙烯红外分光光度法”测油技术。当年公开了四氯乙烯纯度的标准、仪器使用方法。四氯乙烯纯度的标准涉及到水质、土壤和餐饮业红外分光光度法测油标准方法的修定。现今，实施的国标HJ 637-2018，虽然，采用了四氯乙烯，但是，不完善的地方还较多。用户用起来还是觉得不太方便，或不理解。为了联接用户与标准的桥梁，本规程加大了实验室的工作力度。为了使大家看得清楚、看得懂。让我们一条一条的说明，希望大家能把这个规程“吃”下去消化掉。

### 规程的编制：

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。

说明：四氯乙烯红外分光光度测油方法是由重量法→紫外法→非色散红外法→四氯化碳红外色散法发展到今天的四氯乙烯红外色散法，也就是现今的四氯乙烯红外分光光度法测油，克服了由于油品变化的影响，使测油数据具有可比性。表明着社会在进步、测油技术也在进步。现今，红外分光测油仪采用了四氯乙烯测油技术和先进的射流萃取技术，使红外分光测油仪的检出限达到了0.4mg/L标准油，方法检出限达到了0.01mg/L。检出限灵敏度远远高于重量法测油、紫外法测油和非色散红外法测油。为了用好四氯乙烯红外分光光度测油方法，提高方法的清晰度，解决工作中的实际困难。本规程规定了采样体积和萃取剂体积的萃取比。当用户参与有关测油标准的起草、或修定工作时，可参考本规程修订四氯乙烯红外分光光度测油方法的标准。本规程分为仪器操作、实验室操作和与国标HJ 637-2018的差别。仪器操作：四氯乙烯红

---

外分光光度测油方法的核心技术是仪器，没有该仪器的发明也就谈不上该仪器的产品，更谈不上相关的标准（包括相关的国家标准）。实验室操作：任何仪器均有使用要求，在实验中，往往由于某个细节不当，导致实验错误的事情时有发生，这类问题往往不是哪个标准能解决的，需要仪器的使用规程协助完善。本规程是国标 HJ 637-2018 完善与提高的规程，并列出了一些完善与提高的新条款。

## 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“四氯乙烯标准溶液的配制及仪器检验”的技术要求。**

说明：四氯乙烯红外分光光度测油方法的核心技术是仪器。所用的仪器是否合法、是否侵权、是否准确均会影响到测量结果的有效性和权威性。由于我国现今对所有的“红外分光测油仪”监管没有力度，五花八门的“红外分光测油仪”较多，需要用户自己辨别。

**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。**

说明：由于，红外分光测油仪是灵敏的光学仪器，对光、电源、磁场、温度、湿度环境的变动均有敏感。要求一个良好的工作环境，仪器将会发挥更好的效能。对于实验室通风，主要是因实验中采用四氯乙烯具有挥发性，实验室通风会减轻对实验人员的伤害。差一些的环境仪器也能使用，重复性或检出限有点影响，例如：室温 5 度，测量仪器检出限可能升至 0.6mg/L。水样检出限 0.015mg/L，主要原因是标准油中含有的正十六烷温度在 17 度就结晶了，室温越低，测量结果越低。当温度高过 35 度仪器基线可能会出现毛刺，仪器检出限偶尔会达到 0.1mg/L，水样检出限 0.0025mg/L。当然，这都是不稳定数据。这只能说明环境变化不会影响检出水质标准 0.05mg/L，而仪器受温度的影响低于水质标准 0.05mg/L（温度变化影响度 0.015-0.0025）mg/L。

**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。**

说明：这种操作，就是判断四氯乙烯是否变质。不要盲目的维修仪器。也不必让仪器厂家维修仪器。因为，这个问题是一个定性的问题-就是四氯乙烯不能用，只有生产四氯乙烯

的厂家可以解决该问题。您可以用四氯化碳调整满度到 100%，截图。再换成四氯乙烯观察满度<10%，截图。把两张截图给生产四氯乙烯的厂家查看。为什么四氯化碳能 100%透红外光，而四氯乙烯却不能，让生产四氯乙烯的公司解释。假如，不想找麻烦，请自己按 2.3.2 条精制。

#### 1.4 按厂家提供的参数见产品合格证，修改仪器参数。

说明：由于，红外技术对温度非常敏感，仪器开机到稳定需要一段时间。不要开机马上建立平台测量数据，这样做误差较大，只有当测量数据要求不严格时可以参考。当对测量数据要求较严格时，必须预热 2 小时以上。预热后用四氯乙烯空白液建立平台，观察谱图是否合格。这是仪器操作的基本原则，

当更换计算机，或计算机重新安装系统均会造成仪器参数的缺失影响仪器性能。好在您的仪器参数是在仪器产品合格证上，可根据合格证上的参数更改。否则，仪器不能正常工作。

## 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。

说明：目前，生产测油专用四氯乙烯的单位较多，出现的问题也较多。许多单位一开始生产的四氯乙烯质量较好，当用户需要量加大后，四氯乙烯的质量却不如以前。有的已经变质不能用了。这是由于，四氯乙烯纯度的离散性、稳定性变化较大。有的四氯乙烯几年也不变化，有的四氯乙烯放置几个月，甚至几天就变化了。在萃取样品和配制标准溶液之前必须检验四氯乙烯的纯度。这是规定。至于，四氯乙烯为什么有的稳定，有的不稳定，目前，没有确定的说法。我们只能通过检验四氯乙烯的纯度来确定是否能用。不要听信各种品牌的四氯乙烯质量宣传。当红外分光测油仪在四氯化碳中能正常使用（证明了仪器工作正常），换成了四氯乙烯满度调不上来，证明该四氯乙烯已经变质（甚至有酸味），不能用了，请与销售四氯乙烯的单位联系解决。没有必要争议。

现今，市场因素，有人试图否定四氯乙烯的作用，可又拿不出比四氯乙烯更好的萃取剂。提出否定四氯乙烯不能使用的怪问题，可能与当前四氯乙烯质量有关。目前，四氯乙烯的产品质量还在完善中，不能因四氯乙烯一时的产品质量问题就否定红外分光光度法测油技术。

其实，该问题早已解决，我们提供了一个“黑科技”就是“四氯乙烯的精制方法”。当发现四氯乙烯不合格，自己及时精制就可以了，用得着否定四氯乙烯红外分光光度法测油技术吗？。

## 2.2 四氯乙烯存放要求：

**2.2.1 低温<4℃，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。**

说明：许多实验室往往不在意四氯乙烯的存放。当使用时，发现四氯乙烯已经变质，无法使用。正确的存放，能延长四氯乙烯稳定周期。当然，在使用前必须经过检验合格后才能使用。四氯乙烯存放的要求编写在规程中，告诫用户四氯乙烯不是乱放的。

## 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。**

说明：四氯乙烯的回收方式和四氯乙烯的精制方法较多。这是一个相对简单，效果特明显的精制四氯乙烯的方法。当精制后发现有水分层，不要理睬。将底部四氯乙烯吸到（要用玻璃管）其它干净的玻璃瓶中，通过无水硫酸钠吸水后保存。该精制方法称作“黑科技”。我们建议自己精制四氯乙烯。主要原因：方便、省钱、快捷、质量好，质量不好再蒸一遍。

**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。**

说明：平时不做实验，来了水样急急忙忙打开四氯乙烯瓶子，一股酸气扑面而来。倒入比色皿，置入仪器中，发现满度根本上不来，求东问西忙的不得开交。平时的准备工作没有做好，一时忙成一团。

**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。**

说明：这种情况往往发生在冬季。同一瓶的四氯化碳，它的满度值却不一样。解决方法最好是提高室温。

## 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。

说明：在实际工作中这类低级的问题出现的太多了。不一一列举。为了进一步避免这类问题的出现，这是一个很不礼貌的强行规定。

## 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！**

说明：水样的萃取技术是四氯乙烯红外分光光度法测油技术中非常重要的组成部分。目前，各种萃取装置比测油仪多。能用的有几种？请用稀释法检验各种萃取装置的萃取效率就会发现：萃取原理不是晃荡晃荡就行的。

水样取样量和萃取剂的划分，不一定必须是 1000:25=40:1，因实际工作需要也可以做到 2000:20=100:1。上述的萃取比和样品处理方法只是推荐。

**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。**

说明：由于，四氯乙烯本身的挥发性较强，在反泡时挥发性更强。在萃取瓶中四氯乙烯

的体积也就几十毫升，反泡几十分钟也就剩不了几毫升。所以，不能采用反泡的方式萃取水体中的油。再因，反泡并没有增大水体与萃取剂的接触面积，无法将水体中的微量油萃取出来，达不到萃取的目的。当水样中油含量较高时，水样中部分油会污染到四氯乙烯中，许多人错误的认为这是萃取。

**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。

说明：由于，工业废水的排放标准远远高于地表水标准。测量时取样量体积不必太多，够用即可。否则，会污染所用器具。假若，不知道水样的浓度有多高，可以，先取工业废水 50mL 和四氯乙烯 50mL 萃取，测量，假如，未检出，证明该废水的浓度 $<0.4\text{mg/L}$ 。再任性测量，可以加大取样量到 2000mL，萃取剂 20mL，测量出个  $0.004\text{mg/L}$  的数据，有意义吗。其实，这是一种浪费。

**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  $0.01\text{mg/L}$ ，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  $0.005\text{mg/L}$ ，适合环境背景值的监测。

说明：由于，降水、地表水、地下水中含油量非常低，现行的测油方法是无法检出的。其实，由于，人类的开发，使许多降水、地表水、地下水、土地均存在油的污染。因为，没有灵敏的测油技术，无法监测。当前，提高测油的灵敏度需要加大样品的取样量，减少萃取剂体积，也就是提高萃取比。也是解决问题的一个方法。例如，多次萃取法：取 2000mL 水样和 20mL 四氯乙烯萃取，之后将水样清除，再加 2000mL 水样萃取，检出限可提高到 0.002 是没有问题的。这种方法，只有射流萃取器能做到。

**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

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。

说明：测量许多项目均可以采用加标法，为什么测油项目不行，2.7.8 说的很清楚。可还是有人任性在水样中加入油标准溶液，上面加入，直接落低，再用四氯乙烯溶出来测量，回收率真高。有意义吗？该条款出现的问题较多，把它写在规程中做教材。

**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。**

说明：这一条款本应不体现在规程里，可是，在实际工作中，由于，各单位的实验人员多变换，年年出现这类问题。干脆把它写到规程中，作为注意事项。

#### **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。**

说明：无论什么样的器具，实验人员均会习惯的用水洗。可是，测油工作不允许。而且，对清洗的方式加以限制，对于玻璃器具无法清洗的必须弃之，不要将就。

**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。**

说明：这是个无用的词语。可是，这种错误就是都嫌麻烦，直接配制标准溶液，结果是七高八低，许多实验室出现过。谁都嫌麻烦。这个条款是什么意思？就是告诫：你认为合格的四氯乙烯不一定合格。必须检验合格后使用。

**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。**

说明：测量大批水样之前，小瓶的四氯乙烯合并到大瓶中，在合并中，需要每个每个小瓶都“建立平台”检一遍，合格后再倒入大瓶中。否则，后果不可设想。

**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。

说明：四氯乙烯是一种怪物，说变就变。今天用的好好的，明天就变了。四氯乙烯属于“生物时钟”，往往是在合适的温度、湿度、光照、水分中产生变化，越变越酸。最后，不得不重新精制。

### 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。

说明：实际上，四氯化碳的红外光谱比四氯乙烯纯洁。可是，有政府权力的干涉；不允许使用四氯化碳。又能如何？许多实验人员已经用惯了四氯化碳，不得不更改成四氯乙烯。好在我们研究出了四氯乙烯的精制方法。使《红外分光光度法测油技术》活下来。发现四氯乙烯不合格就精制。

### 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  $<|1|\%$ 。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。

说明: 4.1-4.4 标准溶液的配制, 是生产仪器厂家检验《红外分光测油仪》产品质量的标准。当用户需要检验红外测油仪性能时, 可以, 按该规程配制, 或直接购买。该标准浓度较高 10.0g/L, 误差<|1|%。因为, 称量精度、容量瓶精度、试剂纯度和操作环境、操作误差等的影响不标 10000mg/L 夸大精度, 请用户理解。

#### 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。

说明：红外分光光度法测油技术最大优势就是测量数据在全球具有可比性，因为，所有油类均是碳氢化合物组成，无论油品怎么变它们的也摆脱不了碳氢键。红外分光光度法测油技术就是测量碳氢键的。正十六烷中  $\text{CH}_2$  亚甲基较多、异辛烷中  $\text{CH}_3$  甲基较多、芳烃苯中  $\text{CH}$  较多，它们各自代表着各自的键能。还有混合标油。只有，这些标准溶液测量准确，才是真正的《红外分光测油仪》。

#### 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  $2960\text{cm}^{-1}$  最高峰与右侧最低谷，要求透光度差值应 $>1\%(T\%)$ ，在  $2960\text{cm}^{-1}$  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 $<0.2\text{mg/L}$ 。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  $2930\text{cm}^{-1}$ 、 $2960\text{cm}^{-1}$  处有明显吸光度，响应值应在（0.3-0.5）mg/L。

说明：4.6-4.9 是检验仪器性能的条款。4.6 是检验仪器校正系数准确性的。检验结果必须全部合格，仪器校正系数才算合格。4.7 是检验仪器的测量范围。直接测量浓度分别是（2、5、20、50、100）mg/L 混合油标准溶液，不得带入任何标准曲线修正，测量的相关系数， $r>0.999$ 。任一版本的《红外分光光度法》国家测油标准均没有标准曲线随便修正原始数据的字样。4.8 检验甲基分辨率。由于，仪器本身的质量问题，有的仪器没有甲基显示，测油工作三缺一，这是不允许的。4.9 检出限。有理论检出限和实测检出限，两种检出限的计算

有差距。我们采用实测（0.4、0.8、1.6、3.2、6.4）mg/L 混合油标液测量相关性后计算检出限，或测量 0.4mg/L 的重复性取 3 倍标准偏差，要求检出限均 $\leq$ 0.4mg/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。**

说明：有关四氯乙烯的保质问题，一直是个问题。有的企业生产的四氯乙烯特别稳定，有的真的不行。至于，精制后的四氯乙烯能放置多久，好像是碰运气。有效期 5 天，是经过多年经验积累下来的。这与保存环境有关。到了夏天很可能连 5 天也保存不了。只能是在使用四氯乙烯之前检一检确定是否合格。

## **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。

说明：由于，四氯乙烯的不稳定性，会影响到标准溶液准确度。四氯乙烯标准溶液的准确度与含油的浓度高、低有关。最稳定的四氯乙烯 10.0g/L 油标准溶液是用安瓶封装、低温、避光保存的可保存 5 年。因为，5 年前配制的油标液与现今配制的油标液无明显差别。高浓度中油本身就是稳定剂。所以，浓度越高越稳定。四氯乙烯油标准溶液的准确度，不是看牌，要看浓度。

## **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。**

说明：《红外分光光度法》测油技术，本来就是一个先进的测油技术。只因为方法中使用了四氯化碳，显得不能用了。其实，将四氯化碳更换成四氯乙烯仍是一个先进的测油技术。

## 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。

说明：目前，由于四氯乙烯质量的不稳定性，给国标 HJ 637-2018 的实施带来困难。为了解决该问题，我单位及时公布了四氯乙烯的精制方法，提出建议 7.1。由于，四氯乙烯红外分光光度法测油技术是测油方法中最先进的，有能力替代其它的测油方法，提出建议 7.2。由于，全国有许多用户具有 2000mL 萃取器，进一步提高测油技术水平，使测油技术达到 0.005mg/L，不存在技术问题，提出建议 7.3。

## 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。