

超声波萃取-红外分光光度法测定土壤中石油类

冯新长

(六安市环境监测中心站,安徽 六安 237001)

摘要: 采用超声波萃取-红外分光光度法测定土壤中石油类,并对超声波机的功率、水浴温度和萃取时间进行优化。试验表明:方法在0 mg/L~80.0 mg/L范围内线性良好,相关系数 r 为0.999 7;方法检出限为6.00 $\mu\text{g/L}$,当取土壤样品10.0 g时,方法检出限为0.03 mg/kg;空白土壤的加标回收率为97.4%~103%;测定实际土壤样品的RSD为3.0%~3.9%。通过比较超声波萃取、四氯化碳热浸法和快速溶剂萃取法的前处理效果,显示出超声波萃取法的优越性。

关键词: 石油类;超声波萃取;红外分光光度法;土壤

中图分类号:O657.33 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2014)02-0045-03

Determination the Petroleum Oils in Soil by Ultrasonic Extraction with Infrared Spectrophotometric Method

FENG Xin-zhang

(Liu'an Environmental Monitoring Center, Liu'an, Anhui 237001, China)

Abstract: A method was established to determine petroleum oils in soil by ultrasonic extraction-infrared spectrophotometry. Such conditions were optimized as the ultrasonic power, the water bath temperature and the extraction time. The results showed good linearity in the range of 0 mg/L~80.0 mg/L, with the correlation coefficient 0.999 7; The method detection limit come to be 0.03 mg/kg when the sample number was 10.0 g. The spiked recoveries of blank soil were 97.4%~103%; The RSDs of determination of the actual soil samples ranged from 3.0% to 3.9%. Compared to hot dipping method and accelerate solvent extraction, the ultrasonic extraction showed its superiority.

Key words: Petroleum oils; Ultrasonic extraction; Infrared spectrophotometric method; Soils

随着经济的快速发展,土壤污染已成为环境污染的重大问题之一。石油类物质进入土壤,会影响其通透性,在植物根系及土壤有机质表面形成黏膜,阻碍根系呼吸和吸收,引起根系腐烂,对土壤环境造成一定影响^[1-2]。因此土壤中石油类污染受到社会的广泛关注。石油类是能被四氯化碳萃取,不被硅酸镁吸附并在波数为2 930 cm^{-1} 、2 960 cm^{-1} 、3 030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质^[3]。目前,土壤中石油类的监测尚无国家标准,分析方法虽然众多,但多数存在不足。如热浸萃取红外光度法操作繁琐且耗时长,快速溶剂萃取红外光度法对仪器要求高、操作繁琐,超声波萃取紫外光度法灵敏度低等。样品前处理方法中,超声波萃取法具有操作简单、萃取时间短、误差

小等优势。今采用超声波萃取-红外分光光度法测定土壤样品中石油类,并对超声波萃取的条件进行优化,用超声波萃取与四氯化碳热浸^[4-6]以及快速溶剂萃取法^[7]同时处理土壤样品,超声波萃取法的结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

OIL 420型红外测油仪,金坛市泰纳仪器厂; YQ-1003型探针式超声波机,上海易净超声波仪器厂; AES 200型快速溶剂萃取仪,美国戴安公司;

收稿日期:2013-09-27;修订日期:2014-01-10

作者简介:冯新长(1981-),男,安徽庐江人,工程师,本科,主要从事环境监测分析工作。

振荡器。

1 000 mg/L 的石油类标准品,环境保护部标准样品研究所;四氯化碳(环保专用);硅酸镁;无水硫酸钠。

1.2 土壤样品的测定

1.2.1 土壤样品前处理

超声波萃取:新鲜土壤样品去除砂砾、植物根系等杂物,充分混合均匀。准确称取 10.0 g 土壤样品,加入 10 g 无水硫酸钠,混匀,放置 30 min,固化后压碎。同时按照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613-2011)测定土壤水分。样品置于 50 mL 比色管中,加入 20 mL 四氯化碳,塞紧塞子,于水浴中超声萃取。超声波机的功率为 25 W,水浴温度为 25 ℃,萃取 15 min,静置,过滤,用 50 mL 比色管收集滤液。重复萃取 1 次,合并 2 次萃取的滤液。再用 5 mL 四氯化碳洗涤过滤器和土壤样品 2 次,洗涤液并入滤液,用四氯化碳定容。准备全程序空白 2 份。

四氯化碳热浸萃取:准确称取上述土壤样品 10.0 g,并按上述方法处理,置于 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 40 mL 四氯化碳,加盖轻轻振摇 2 min,放置过夜。将锥形瓶放入 40 ℃ 水浴热浸 1.5 h 后,取出锥形瓶,加入 10 g 无水硫酸钠,静置,过滤,滤液收集于 50 mL 比色管中。

快速溶剂萃取:准确称取上述土壤样品 10.0 g,并按上述方法处理,装入快速溶剂萃取仪的萃取池中,加入 30 mL 四氯化碳,萃取仪的温度设定为 110 ℃,压力 10.0 MPa,萃取 20 min。萃取结束,用氮气吹扫收集提取液入 50 mL 比色管。

1.2.2 萃取液的吸附与测定

在长 200 mm,内径 10 mm 的玻璃层析柱内装填高度为 80 mm 的硅酸镁,于硅酸镁上加适量无水硫酸钠,湿法填充。将萃取液通过层析柱,收集滤液于玻璃烧杯中,待测。根据红外测油仪在波数 2 930 cm^{-1} 、2 960 cm^{-1} 、3 030 cm^{-1} 处的吸光度值得出石油类的质量浓度,再换算出土壤样品中石油类的质量比。

2 结果与讨论

2.1 超声波机工作条件的优化

室温下,对空白土壤加标,以四氯化碳为萃取剂,分别在超声波机功率 8 W、15 W、20 W、25 W、30 W 下超声萃取。试验表明,回收率随超声波功

率的增大而增加,功率大于 25 W 后,回收率基本不变。故选择超声波机功率为 25 W。

调节超声波机功率 25 W,分别在 15 ℃、20 ℃、25 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃ 水浴下,对空白土壤加标样品超声萃取,萃取时间相同。试验表明:当温度在 20 ℃~30 ℃ 时,回收率高且稳定。故选择超声波水浴温度为 25 ℃。

设定超声波机功率 25 W,水浴温度 25 ℃,空白土壤加标样超声萃取的时间分别为 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min。试验表明,随着萃取时间的延长,回收率逐渐增大,当萃取时间达到 15 min 时,回收率最高,15 min 后,随着时间的延长回收率降低。故选择超声波萃取时间 15 min。

2.2 标准曲线的绘制

将 1 000 mg/L 石油类标准品逐级稀释精确配制成 0 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、80.0 mg/L 的标准系列,并测定吸光度值。以质量浓度为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线。回归方程为 $y = 0.904x + 2.7 \times 10^{-3}$,相关系数 r 为 0.999 7。

2.3 方法检出限

按照样品分析全部步骤,平行测定全程序空白 ($n=7$),计算 7 次测定的标准偏差为 1.91 $\mu\text{g/L}$ 。根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[8] 的相关规定,按 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算, $n=7$ 时查表得 $t=3.143$,得出检出限为 6.00 $\mu\text{g/L}$ 。当取样质量 10.0 g,萃取液定容体积 50 mL 时,计算得方法检出限为 0.03 mg/kg。

2.4 萃取方法的比较

对空白土壤样品做加标回收试验,分别用 3 种萃取方法处理样品,并测定萃取液,结果见表 1。由表 1 可见:超声波法萃取,回收率为 97.4%~103%;四氯化碳热浸法和快速溶剂法萃取的回收率分别为 87.6%~94.0% 和 90.2%~96.0%。

2.5 实际样品测定

准确称取环境土壤样品 3 份,用超声波萃取、四氯化碳热浸和快速溶剂萃取法 3 种方法分别处理样品,并测定萃取液,结果见表 2。由表 2 可见,用超声波法处理样品,测定结果的 RSD 为 3.0%~3.9%;四氯化碳热浸法处理样品,测定结果的 RSD 为 4.5%~7.7%;快速溶剂法处理样品,测定结果的 RSD 为 2.8%~7.6%。

表 1 加标回收试验结果
Table 1 Results of recovery test

分组	1	2	3	4	5	6	7
加标量 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	0	5.00	10.0	15.0	20.0	50.0	80.0
超声波法萃取测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	—	5.10	10.3	15.4	20.3	48.7	78.2
回收率/%		102	103	103	102	97.4	97.8
热浸法萃取测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	—	4.70	9.10	13.2	18.5	44.2	70.1
回收率/%		94.0	91.0	88.0	92.5	88.4	87.6
快速溶剂法萃取测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	—	4.80	9.30	14.1	19.0	45.1	72.5
回收率/%		96.0	93.0	94.0	95.0	90.2	90.6

表 2 实际样品测定结果
Table 2 The determination results of samples

样品	萃取方法	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$						平均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	RSD/%
1	超声波萃取	5.23	5.14	5.37	4.82	5.36	5.13	5.18	3.9
	四氯化碳热浸萃取	4.84	4.73	5.17	4.18	4.88	5.20	4.83	7.7
	快速溶剂萃取	4.92	5.19	4.45	4.73	5.30	4.43	4.84	7.6
2	超声波萃取	11.7	12.2	12.5	11.5	11.9	12.4	12.0	3.3
	四氯化碳热浸萃取	11.7	11.2	11.2	12.4	12.0	12.3	11.8	4.5
	快速溶剂萃取	11.9	11.5	11.2	12.1	11.5	11.7	11.6	2.8
3	超声波萃取	8.33	8.24	8.40	7.77	7.90	8.14	8.13	3.0
	四氯化碳热浸萃取	7.32	7.23	7.81	8.14	7.48	7.72	7.62	4.5
	快速溶剂萃取	7.47	7.27	7.92	8.33	7.53	7.93	7.74	5.0

3 结语

用超声波萃取法、四氯化碳热浸法和快速溶剂萃取法分别处理空白土壤加标样品,并比较其试验结果,表现出超声波萃取法操作简单、回收率高、耗时少等优点。采用超声波萃取-红外分光光度法测定土壤中石油类,方法灵敏度高、精密度、准确度高,值得推广。

[参考文献]

- [1] 杨春燕,田小萌. 红外分光光度法测定石油类和动植物油[J]. 云南环境科学 2003 22(2): 58-60.
[2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 539-547.

- [3] 环境保护部. HJ 637-2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2012.
[4] 马宏伟. 红外分光光度法测定土壤中石油烃总量的方法研究[J]. 环境科技 2010 23(3): 62-63.
[5] 李纪云,李丽,冯成武. 超声-紫外法测定土壤中石油类物质含量[J]. 石油大学学报(自然科学版),1999,23(6): 82-83.
[6] 龚莉娟. 土壤中石油类的测定方法[J]. 中国环境监测,1999,15(2): 24-25.
[7] 许雄飞,丁庆云,张秀影,等. 快速溶剂萃取红外分光光度法测定土壤中石油类[J]. 中国环境监测 2008 24(3): 4-6.
[8] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2010.

本栏目责任编辑 吴珊

· 简讯 ·

2013 生态文明建设 10 件大事发布

中国生态文明研究与促进会 2014 年 3 月 17 日在京发布 2013 年度中国生态文明建设 10 件大事,分别为: 党的十八届三中全会要求紧紧围绕美丽中国建设深化生态文明体制改革; 中共中央政治局就大力推进生态文明建设进行第六次集体学习; 全国雾霾污染严重,国家积极推进大气污染防治行动; 中央首次召开城镇化工作会议,对生态文明建设作出新部署; 把生态文明建设纳入地方党政领导班子和领导干部政绩考核工作; 国务院常务会议部署推进一批重大生态工程; 中央批准生态建设示范区项目更名为生态文明建设示范区,生态文明建设示范创建活动进一步深化; 生态文明法制建设不断加强; 生态文明贵阳国际论坛、中国生态文明论坛相继召开; 我国生态文明理念引起国际社会关注。

摘自 www. jshb. gov. cn 2014-03-19

— 47 —