

ASE - 气相色谱法测定油田区土壤中多种石油烃

王玉功, 马亮, 李玉泽, 刘婧晶

(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要:采用气相色谱法测定油田区土壤中 $C_{10} \sim C_{40}$ 的石油烃, 通过优化加速溶剂萃取的条件, 使方法在 $62 \text{ mg/L} \sim 3\ 100 \text{ mg/L}$ 范围内线性良好, 方法检出限为 4.8 mg/kg 。用该方法测定石油区短期、中期、长期油井污染土壤样品, 5次测定结果的 RSD 为 $1.3\% \sim 5.2\%$, 加标回收率为 $84.8\% \sim 98.5\%$, 有证标准样品测定结果在可信区间内。

关键词:石油烃; 加速溶剂萃取; 气相色谱法; 油田区; 土壤

中图分类号: O657.7⁺1

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)05-0043-03

Determination of Petroleum Hydrocarbons in Oilfield Soil by Accelerated Solvent Extraction and Gas Chromatography

WANG Yu-gong, MA Liang, LI Yu-ze, LIU Jing-jing

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, The Ministry of Land and Resources, Lanzhou, Gansu 730050, China)

Abstract: Petroleum hydrocarbon of $C_{10} \sim C_{40}$ in oilfield soil was determined by gas chromatography. By optimizing the conditions of accelerated solvent extraction, the method had good linearity in the range of $62 \text{ mg/L} \sim 3\ 100 \text{ mg/L}$, the detection limits were 4.8 mg/kg . Applying the method to short-term, medium-term and long-term contaminated oilfield soil, the RSDs of five repeated measurements were $1.3\% \sim 5.2\%$, the recoveries were $84.8\% \sim 98.5\%$, the determination result of certified reference material was within the confidence interval.

Key words: Petroleum hydrocarbon; Accelerated solvent extraction; Gas chromatography; Oilfield area; Soils

石油是主要的矿物燃料之一, 在开采、运输、加工使用过程中不可避免地对土壤造成污染, 其污染程度和速度都超出了土壤自净能力, 导致土壤环境正常功能失调, 土壤质量下降, 并通过食物链最终影响到人类健康^[1]。近年来随着环境保护意识的提高, 土壤修复技术是科研人员研究的热点, 准确测定土壤中总石油烃对控制环境污染、为土壤修复提供基础数据具有重要意义。

目前土壤总石油烃的测定方法有红外光度法^[2-5]、重量法^[6]。光度法适用于低含量石油污染的土壤, 而油田区土壤中石油烃含量通常很高 ($10 \text{ mg/kg} \sim 5\ 000 \text{ mg/kg}$), 石油成分复杂, 目前我国还没有正式发布行业标准和国家标准, 所得研究数据没有可比性。较为常用的重量法适合测定浓度较高的石油污染土壤, 却损失了低沸点的石油组

分, 不适用于挥发性石油烃类的测定, 且重量法和光度法不能对石油烃的单个化合物分别测定。土壤中石油烃的萃取大多采用超声萃取^[7-10], 加速溶剂萃取的报道并不多见。在参考文献^[7-12]的基础上, 以甘肃某油田区土壤为研究对象, 针对土壤中沸点较高 ($175 \text{ }^\circ\text{C} \sim 525 \text{ }^\circ\text{C}$)、碳数为 $C_{10} \sim C_{40}$ 的石油烃测定方法进行探讨, 建立加速溶剂萃取-气相色谱法测定油田区不同土壤污染状况石油烃 ($C_{10} \sim C_{40}$) 分量、总量的方法。

收稿日期: 2018-07-30; 修订日期: 2019-08-26

基金项目: 甘肃省科技厅矿产资源勘查与综合利用工程技术研究基金资助项目(甘财教 2013135 号)

作者简介: 王玉功(1973—), 男, 甘肃兰州人, 高级工程师, 本科, 主要从事环境分析研究。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

7890B型气相色谱仪,美国Agilent科技有限公司;IKA RV 10 control型旋转蒸发仪,艾卡仪器设备有限公司;AES 350型加速溶剂萃取仪,赛默飞世尔科技有限公司;LabTech - MV5型定量浓缩仪,北京莱伯泰科仪器股份有限公司。

1 000 mg/L的 $C_{10} \sim C_{40}$ 标准储备液,美国02Si公司;编号为SQC - 116的土壤石油烃标准物(1 510 mg/kg),美国NSI Lab;丙酮、正己烷、二氯甲烷(色谱纯),德国Merck公司。

1.2 样品采集与前处理

采样原则参考文献[13],根据油井开采年限不同,将研究区的油井分为长期、中期、短期3种类型。每种油井随机选择3口有代表性的油井,在距井口10 m范围内随机设采样点2个,每个采样点按20 cm、60 cm、100 cm的深度用棕褐色广口玻璃瓶各采1份样品,0℃~4℃下保存,尽快送到实验室,7 d内完成萃取。

准确称取10.0 g冷冻干燥的土壤样品,与硅藻土混匀后填入萃取池中萃取。萃取条件:以丙酮 - 正己烷混合液(体积比为1:1)为萃取液,提取温度100℃,系统压强10.0 MPa,加热时间5 min,静态萃取时间5 min,冲洗体积60%;氮气吹扫60 s;重复萃取2次,收集全部萃取液。

1.3 萃取液水洗和净化

将萃取液转入250 mL分液漏斗中,加入2倍于萃取液体积的纯水洗涤2次,静置分层后,将有机相经无水硫酸钠脱水后收集于旋蒸瓶中,旋转蒸发浓缩至约1 mL,待净化。

依次用10 mL丙酮 - 正己烷混合液(体积比为1:1)、10 mL正己烷活化硅酸镁净化柱,待柱上正己烷近干时,将浓缩液全部转移至净化柱中,用约2 mL正己烷洗涤收集瓶2次,洗涤液一并上柱。用10 mL二氯甲烷 - 正己烷混合液(体积比为1:4)洗脱,靠重力自然流下,收集洗脱液于氮吹管中(若样品含量较高,则萃取液须合理稀释后净化)。氮吹浓缩至0.5 mL左右,以正己烷定容至1 mL,待测。

1.4 仪器条件

HP - 5毛细管柱(30 m × 0.32 mm, 0.25 μm),柱温程序:60℃保持1 min,以10℃/min速率升至290℃,以30℃/min速率升至320℃,保持7 min;

进样口温度320℃,进样量1.0 μL;氢气流量40 mL/min,氮气流量30 mL/min,尾吹气流量30 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件优化

石油污染的土壤无机盐含量较高,萃取液必须经过水洗,同时考虑到萃取剂与水的互溶性,极性的丙酮与非极性的正己烷混合溶剂对石油中的非极性化合物萃取效果好。选用丙酮 - 正己烷(体积比为1:1)作为萃取剂,考察萃取压力、时间、温度及次数对萃取效果的影响。结果表明萃取2次和3次回回收率为91.8%~95.2%,高于萃取1次的回收率(75.4%~86.7%),考虑减少试剂用量,选择萃取2次,若样品含量较高,则应增加萃取次数。

温度是加速溶剂萃取法最重要的一个参数。温度低于100℃时,随着温度的升高,溶剂分子向基体中的扩散速率加快,回收率逐步提高;当温度达到100℃时,回收率最高;温度超过100℃时,对萃取效果影响不大。

萃取时间与温度紧密相关,随着温度的升高,萃取时间的增加,回收率呈上升趋势,当萃取时间在5 min,温度在100℃时,回收率最高。

压力的作用主要是维持萃取剂在沸点以上仍为液体状态,在高压条件下,溶剂会被强制压入样品中,更充分地接触目标萃取物,加快整体萃取速度。试验表明,改变压力对回收率的影响不大,用仪器推荐的10 MPa。

不同厂家的硅酸镁净化小柱净化效果各有差异,必须对购进的净化小柱做洗脱回收试验。购得甲、乙、丙3个厂家的硅酸镁净化小柱(1 g/6 mL),结果表明甲、乙厂生产的净化小柱回收率在98%左右,柱效高,能满足实验要求,而丙厂的回收率在80%左右,不能满足分析测试的要求。选择柱效高的净化柱也是得到可靠分析结果的必要保证,故选择厂家甲的硅酸镁净化柱。

2.2 方法效能验证

一般市售的正构烷烃 $C_{10} \sim C_{40}$ 是31种组分的混标(单组分质量浓度为1 000 mg/L),转化为正构烷烃的总质量浓度均为31的倍数,故将标准储备液稀释成100 mg/L的工作溶液,标准曲线可配制成62 mg/L、155 mg/L、310 mg/L、620 mg/L、1 550 mg/L、3 100 mg/L的系列。根据色谱图组分

保留时间对目标化合物定性, 色谱图见图 1。目标化合物积分从 C₁₀ 出峰开始到 C₄₀ 出峰结束计算总峰面积, 定量计算的总峰面积须扣除由于程序升温引起的柱流失。以质量浓度为横坐标, 对应的峰面积响应值为纵坐标绘制 31 个单组分的标准曲线, 各组分线性关系良好, 检出限满足分析要求, 可以准确测定石油烃(C₁₀ ~ C₄₀) 单个化合物。C₁₀ ~ C₄₀ 总标准曲线回归方程为 $A = 28.3x + 786$, 相关系数 r 为 0.999 6。

参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010), 称取 10.0 g 石英砂作为空白样品, 加入 50 μg 的 C₁₀ ~ C₄₀ 混合标准溶液, 用上述方法测定 7 次, 以 3 倍的标准偏差计算出方法的检出限(C₁₀ ~ C₄₀) 为 4.8 mg/kg。

2.3 精密度试验

为验证方法的可靠性, 抽取石油区短期、中期、长期油井污染土壤样品, 各称取 5 份, 按上述方法测定石油烃(C₁₀ ~ C₄₀) 组分, 其中一份做加标回收试验, 结果见表 1。由表 1 可知, 不同程度石油烃污染的土壤测定结果的 RSD 为 1.3% ~ 5.2%, 回收率为

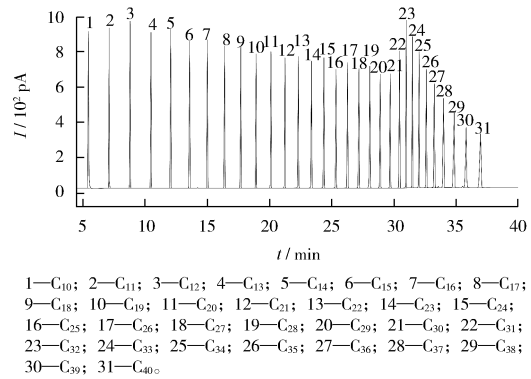


图 1 标准溶液气相色谱峰

Fig. 1 Gas chromatogram of standard solution

84.8% ~ 98.5%, 满足石油污染土壤中石油烃的测定, 能够为土壤修复治理工作提供参考数据。

2.4 准确度试验

用上述方法测定编号为 SQC - 116 的土壤石油烃标准物, 考察方法的准确度, 测定结果为 1 375 mg/kg, 与标准值相对误差 < 10%, 在证书提供的可信区间内(603 mg/kg ~ 2 410 mg/kg), 说明方法准确度良好。

表 1 精密度与回收率
Table 1 Precision and recovery

样品	采样深度 h / cm	本底值 w / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量 w / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值 w / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/%	回收率/%
长期油井	20	4 895	1 000	5 765	5.2	87.0
	60	3 674	1 000	4 522	4.7	84.8
	100	2 693	1 000	3 614	3.4	92.1
中期油井	20	3 250	500	3 708	3.6	91.6
	60	2 134	500	2 576	5.1	88.4
	100	658	500	1 125	3.9	93.4
短期油井	20	788	200	985	2.7	98.5
	60	564	200	752	3.1	94.0
	100	11.6	10	21.2	1.3	96.0

3 结语

采用加速溶剂萃取油田区土壤中石油烃, 气相色谱测定, 外标法定量, 解决了重量法和光度法不能对石油烃的单个化合物分别测定问题, 可实现土壤中石油烃污染高、中、低含量的准确测定。目前石油烃的积分都是以定总量的方式^[7-12], 即从 C₁₀ 出峰到 C₄₀ 出峰结束区间的总峰面积, 由于分析石油烃(C₁₀ ~ C₄₀) 的气相色谱条件会引起显著的柱流失, 使基线上升, 故计算时石油烃(C₁₀ ~ C₄₀) 的总峰面积应扣除柱流失的面积。由于标准色谱图

基体单一, 而实际土壤样品成分复杂, 基体干扰严重, 实际土壤样品测定以积总峰的方式计算误差较大, 对于石油烃污染所引起的风险评估有所欠缺。建议根据沸点把石油烃再细分成区段分析, 针对区段标准样品进行色谱分析, 建立石油烃的气相色谱指纹谱图数据库, 根据数据库中的标准样品谱图对环境样品进行定性, 由此可以较为准确地判断环境样品特别是造成环境污染的石油烃种类, 有助于全面了解石油烃引起的环境污染情况并提出相应

(下转第 49 页)