

李媛,段小燕,施玉格,等. 振荡提取-荧光分光光度法分析土壤样品中石油类物质[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1240-1247. doi: 10.15898/j.ykcs.202211150218.

LI Yuan, DUAN Xiaoyan, SHI Yuge, et al. Determination of Petroleum Oil in Soil by Fluorescence Spectrophotometry with Oscillatory Extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1240-1247. doi: 10.15898/j.ykcs.202211150218.

振荡提取-荧光分光光度法分析土壤样品中石油类物质

李媛, 段小燕, 施玉格*, 李刚

(新疆生态环境监测总站, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 石油类物质是中国建设用地土壤污染风险管控的污染物之一, 开展土壤中石油类物质的检测对土壤污染防治工作具有重要意义。本文采用正己烷为萃取溶剂, 土壤经振荡提取后, 以荧光光度法为检测手段, 建立了一种绿色环保、灵敏高效的土壤石油类物质检测方法。通过对实验过程进行优化, 该方法的线性相关系数 $r \geq 0.999$, 检出限为 3mg/kg。使用 10 种不同类型土壤进行方法精密度和准确度验证, 精密密度为 2.5%~9.2%, 基体加标回收率为 80.0%~110%。为验证方法可比性, 分别使用本方法和《土壤石油类的测定 红外分光光度法》(HJ 1051—2019) 对 5 种不同类型土壤进行检测比对, 测定结果相对偏差在 5.0%~15% 之间, 具有较好的一致性。

关键词: 土壤; 石油类; 振荡提取法; 荧光分光光度法; 正己烷

要点:

- (1) 正己烷作为萃取溶剂, 具有毒性小、化学性质稳定、环境友好、提取率高等优点。
- (2) 以 275nm 作为激发波长和 315nm 作为发射波长, 有更好的荧光响应, 灵敏度更高。
- (3) 方法检出限低至 3mg/kg, 测定结果与红外法具有较好的一致性。

中图分类号: TL271; S151.9

文献标识码: B

随着经济的发展, 人类对能源需求不断扩大, 石油被大量开采和广泛使用。在石油开采、加工和利用过程中, 石油及其产品可能会进入土壤, 引起土壤诸多物理性能改变, 对农作物的生长造成极大的负面影响^[1]。石油类也可经食物链在动植物体内逐级富集^[2], 或通过呼吸道、皮肤接触等途径进入人体, 直接危害人体健康^[3-4]。生态环境部在 2018 年将石油类物质列为地下水质量标准必测项目, 同年颁布的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018) 将石油类列为管控项目, 并明确了风险筛选和管控的限值要求^[5-6]。

目前土壤中石油类物质的检测分析常用前处理方法有索氏提取、快速溶剂萃取、振荡提取、超声提取等^[7-10], 分析方法主要有重量法、气相色谱法、紫

外光谱法、红外法、荧光光谱法等^[11-14]。由于石油类污染物组成复杂, 现有分析方法各有优缺点。《土壤和沉积物 石油烃(C₁₀~C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019) 和《土壤和沉积物 石油烃(C₆~C₉)的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 1020—2019) 能够对石油烃总和进行定性及定量分析, 但目标化合物仅限于标准中规定的 C₁₀~C₄₀ 和 C₆~C₉ 石油烃类物质。《土壤石油类的测定 红外分光光度法》(HJ 1051—2019) 优点是测定结果不受油品影响, 检测结果为烷烃、环烷烃及芳烃总和, 但该方法对芳香烃类化合物灵敏度较低, 提取剂四氯乙烯具有致癌毒性^[15]、化学稳定性差、价格较高等缺点。因此, 亟待探索建立一种绿色环保、快速、准确地土壤石油类物质的检测方法。

荧光分光光度法具有样品用量少、前处理简单、

收稿日期: 2022-11-15; 修回日期: 2022-12-22; 接受日期: 2023-03-31

基金项目: 新疆维吾尔自治区科学技术厅特培项目“新疆乌鲁木齐市大气中汞形态和污染特征研究”(2021D03017)

第一作者: 李媛, 博士, 高级工程师, 从事环境监测工作。E-mail: 13458532@qq.com。

通信作者: 施玉格, 硕士, 高级工程师, 从事环境监测工作。E-mail: 398971475@qq.com。

灵敏度高,针对芳香烃物质响应强等特点。左兆陆等^[16-17]系统地研究了激光诱导荧光法在土壤石油烃类污染物测量技术及应用。魏玲^[18]研究了石油产品及其污染土壤中多环芳烃的荧光光谱特征。本文选取毒性较低、稳定性好、提取率高的正己烷为提取溶剂,将振荡提取和荧光分光光度法有机结合,建立了一种土壤中石油类物质的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器

荧光分光光度计(鲁美科思 Fluorat-02; 激发波长 250~700nm, 发射波长 250~700nm), 并配 1cm 石英荧光比色皿。红外测油仪(OIL-480, 北京华夏科创股份有限公司)。水平振荡器: 振荡频率在 0~300r/min。天平: 感量为 0.01g 和 0.0001g。

1.2 主要试剂及材料

正己烷(C₆H₁₄): 色谱纯; 无水硫酸钠(Na₂SO₄): 于 550℃ 下灼烧 4h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内贮存; 石英砂: 20~50 目, 于 550℃ 下灼烧 4h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内贮存; 硅酸镁(MgSiO₃): 60~100 目, 于 550℃ 下灼烧 4h, 冷却后称取适量硅酸镁于磨口玻璃瓶中, 根据硅酸镁的质量, 按 6%(质量比)的比例加入适量蒸馏水, 密塞并充分振荡数分钟, 放置 12h。

石油类标准储备液: 国家海洋环境监测中心研制的海洋环境监测石油成分分析标准物质(浓度 1000mg/L, 编号 GBW(E)080913), 自配的食用油标准溶液(浓度为 500mg/L)。

玻璃棉: 用正己烷浸洗并晾干, 置于干燥玻璃瓶中, 备用; 硅酸镁吸附柱: 将内径 10mm、长约 200mm 的玻璃层析柱出口处填塞少量玻璃棉, 再将硅酸镁缓缓倒入玻璃层析柱中, 边倒边轻轻敲打, 填充高度约为 80mm; 玻璃纤维滤膜: 于 450℃ 下灼烧 4h, 冷却后装入干燥玻璃容器中, 置于干燥器内贮存。中速定性滤纸: 用正己烷多次浸洗并晾干, 置于干燥玻璃容器中密封备用。

1.3 样品采集与制备

为建立不同污染类型来源、不同污染程度的土壤样品中石油类物质的测定方法, 本实验所用实际样品分别采自于新疆不同地区, 包括: 某焦化厂土壤 2 份(编号: 1-1 和 3-5)、某炼铁厂土壤 2 份(编号: 1-2 和 3-4)、某化纤厂土壤 1 份(编号: 1-3)、某化肥厂土壤 1 份(编号: 1-4)、某石化厂土壤 2 份(编号: 1-5 和 3-3)、某电厂厂界内土壤 2 份(编号: 1-6 和 3-2)、

伊犁州农用地土壤 2 份(编号: 2-1 和 3-1)、喀什地区农用地土壤 1 份(编号: 2-2)、和田地区农用地土壤 1 份(编号: 2-3)、克州地区农用地土壤 1 份(编号: 2-4)。样品分析前需除去样品中的异物(石子、植物叶片根须等), 并将样品充分混匀。

1.4 样品前处理

称取混合后的样品 10g(精确至 0.01g), 加入 20g 无水硫酸钠, 研磨均化至流沙状, 转至具塞锥形瓶中, 加入溶剂正己烷 40mL, 振荡提取 30min, 静置 10min 后倒出上清液; 再次加入正己烷 40mL, 振荡提取 30min, 合并提取液至 100mL 比色管中, 最后用 20mL 正己烷洗涤土壤、锥形瓶等, 洗涤液一并转入该比色管中。将提取液全部经过硅酸镁吸附柱(直径为 1cm)吸附净化去除动植物油等干扰物, 弃去前 5mL 流出液, 剩余流出液放置于 100mL 具塞锥形瓶中, 待测。土壤样品干物质含量按照《土壤干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011)进行测定。

1.5 标准曲线绘制

准确移取 0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00mL 石油类标准使用液($\rho=100$ mg/L)于 7 支 50mL 容量瓶中, 用正己烷稀释至标线, 摇匀。标准系列浓度分别为 0.00、0.20、1.00、2.00、4.00、10.0 和 20.0mg/L。在激发波长为 275nm、发射波长为 315nm 条件下, 使用 1cm 石英荧光比色皿, 以正己烷为参比, 测量荧光强度。以石油类浓度为横坐标, 以荧光强度为纵坐标, 建立标准曲线。

1.6 样品测定

将试样转移到 10mm 比色皿中, 以正己烷为参比, 在激发波长为 275nm、发射波长为 315nm 条件下测量荧光强度, 计算石油类浓度。计算公式如下:

$$w = \frac{\rho \times V}{m \times w_{dm}}$$

式中: w —土壤中石油类含量(mg/kg); ρ —试样中石油类浓度(mg/L); V —提取液定容体积(mL); m —土壤样品质量(g); w_{dm} —土壤干物质含量(%)。

2 结果

2.1 方法精密度

对新疆某焦化厂(1-1)、某炼铁厂(1-2)、某化纤厂(1-3)、某化肥厂(1-4)、某石化厂(1-5)、某电厂厂界内(1-6)土壤, 以及伊犁州(2-1)、喀什地区(2-2)、和田地区(2-3)、克州地区(2-4)四个地州农用地土壤, 按样品分析步骤全程序, 每种类型实际样品平行测定 6 次。计算平均值、标准偏差(SD)及相对标准

偏差 (RSD), 测定结果见表 1。土壤测定的 RSD 在 2.5% ~ 9.2% 之间。

2.2 方法准确度

对新疆土壤样品 1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6, 以及伊犁州四个地州农用地土壤 2-1、2-2、2-3、2-4 进行加标回收实验, 加标量含量为 10mg/kg、20mg/kg、

50mg/kg、100mg/kg。按样品分析步骤全程序, 每种类型实际土壤加标样品平行测定 6 次。计算平均值及加标回收率, 测定结果分别见表 2 和表 3。实际样品加标回收率为 80.0% ~ 110.0%。

2.3 方法检出限

称取 10g 烘烤过的石英砂 7 份, 分别往每份石

表 1 实际样品石油类物质的测定精密度

Table 1 The precision results of petroleum oil in different actual soil samples.

| 测定次数 | 实际样品石油类物质的测定结果 (mg/kg) | | | | | | | | | |
|-------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 样品 1-1 | 样品 1-2 | 样品 1-3 | 样品 1-4 | 样品 1-5 | 样品 1-6 | 样品 2-1 | 样品 2-2 | 样品 2-3 | 样品 2-4 |
| 1 | 32 | 48 | 3 | 12 | 12 | 24 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 2 | 30 | 43 | 4 | 13 | 13 | 23 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 3 | 35 | 50 | 3 | 15 | 11 | 23 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 4 | 32 | 47 | 4 | 12 | 14 | 22 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 5 | 35 | 48 | 4 | 14 | 12 | 23 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 6 | 31 | 44 | 4 | 14 | 12 | 22 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 平均值 (mg/kg) | 32 | 47 | 4 | 13 | 12 | 23 | / | / | / | / |
| SD(mg/kg) | 2.1 | 2.7 | 0.1 | 1.2 | 1.0 | 0.8 | / | / | / | / |
| RSD(%) | 6.6 | 5.7 | 2.5 | 9.2 | 8.3 | 3.5 | / | / | / | / |

表 2 化工厂厂界周边土壤样品中石油类物质的准确度测定结果

Table 2 The accuracy results of petroleum oil in perimeter soil samples from the chemical plant.

| 测定次数 | 样品 1-1 | | 样品 1-2 | | 样品 1-3 | | 样品 1-4 | | 样品 1-5 | | 样品 1-6 | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) |
| 1 | 32 | 79 | 48 | 149 | 3 | 13 | 12 | 25 | 12 | 30 | 24 | 76 |
| 2 | 30 | 73 | 43 | 145 | 4 | 13 | 13 | 22 | 13 | 28 | 23 | 64 |
| 3 | 35 | 90 | 50 | 140 | 3 | 13 | 15 | 25 | 11 | 30 | 23 | 70 |
| 4 | 32 | 74 | 47 | 155 | 4 | 12 | 12 | 21 | 14 | 29 | 22 | 71 |
| 5 | 35 | 85 | 48 | 150 | 4 | 12 | 14 | 25 | 12 | 27 | 23 | 76 |
| 6 | 31 | 70 | 44 | 138 | 4 | 11 | 14 | 25 | 12 | 28 | 22 | 68 |
| 平均值 | 32 | 78 | 47 | 146 | 4 | 12 | 13 | 24 | 12 | 29 | 23 | 71 |
| 加标量 | 50 | | 100 | | 10 | | 10 | | 20 | | 50 | |
| 回收率 (%) | 92.0 | | 99.0 | | 80.0 | | 110.0 | | 85.0 | | 96.0 | |

表 3 农用地土壤样品中石油类物质的准确度测定结果

Table 3 The accuracy results of petroleum oil in soil samples from agricultural land.

| 测定次数 | 2-1 | | 2-2 | | 2-3 | | 2-4 | |
|---------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
| | 样品 (mg/kg) | 加标样品 (mg/kg) | 样品 (mg/kg) | 加标样品 (mg/kg) | 样品 (mg/kg) | 加标样品 (mg/kg) | 样品 (mg/kg) | 加标样品 (mg/kg) |
| 1 | <3 | 9 | <3 | 10 | <3 | 10 | <3 | 9 |
| 2 | <3 | 9 | <3 | 9 | <3 | 9 | <3 | 8 |
| 3 | <3 | 9 | <3 | 10 | <3 | 9 | <3 | 8 |
| 4 | <3 | 8 | <3 | 9 | <3 | 8 | <3 | 8 |
| 5 | <3 | 9 | <3 | 8 | <3 | 10 | <3 | 9 |
| 6 | <3 | 8 | <3 | 8 | <3 | 9 | <3 | 9 |
| 平均值 | 9 | | 9 | | 9 | | 8 | |
| 加标量 | 10 | | 10 | | 10 | | 10 | |
| 回收率 (%) | 90.0 | | 90.0 | | 90.0 | | 80.0 | |

英砂中加入 HJ 标油 100 μ g(移取 1mL 浓度为 100mg/L 的 HJ 标油), 对应土壤中石油类含量为 10mg/kg, 进行测定, 计算 7 次平行测定的标准偏差 (SD) 为 0.726mg/kg。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020), 检出限计算公式 $MDL=t \times SD$ 计算, 4 倍检出限为方法的测定下限。当重复 7 次测定时 $t=3.143$, 经计算本方法检出限为 3mg/kg, 测定下限为 12mg/kg。该方法检出限能够满足现有标准限值和筛选值的要求。

3 讨论

3.1 测定波长的选择

测定石油类物质浓度主要是测定石油中的共轭成分。中国采用荧光分光光度法测定水中石油类的标准分析方法, 如《生活饮用水检验方法》(GB 5750—2006) 中规定在 300~400nm 之间扫描, 以确定最大吸收峰位置。《水质 石油类的测定 分子荧光光度法》(SL 366—2006)、《海洋监测规范 第 4 部: 海水分析》(GB 17378.4—2007) 均采用 310nm、360nm 作为激发波长和发射波长。俄罗斯标准中采用 275nm、315nm 作为激发波长和发射波长。石油类标准物质在 310nm 作为激发波长和 360nm 作为发射波长, 以及在 275nm 作为激发波长和 315nm 作为发射波长的条件下均有荧光响应。在两种不同激发和发射波段下分别绘制标准曲线, 线性相关系数均 ≥ 0.999 , 不同浓度仪器响应值见图 1。图 1 表明, 在 275nm 作为激发波长和 315nm 作为发射波长条件下, 较 310nm 作为激发波长和 360nm 作为发射波长有更好的荧光响应, 灵敏度更高。故本文选用 275nm 作为激发波长和 315nm 作为发射波长。

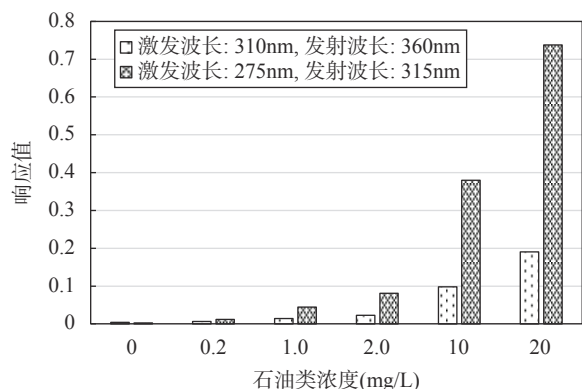


图1 不同波长下石油类物质响应值测定结果

Fig. 1 The measured response values of petroleum oil at different wavelengths.

3.2 土壤样品取样量

分别称取石英砂 5g、10g、15g 和 20g 四个样品量, 加入一定体积石油类标准溶液, 制备成浓度为 50mg/kg 模拟样品, 按照分析步骤进行样品的分析, 计算结果的平均值及相对标准偏差。结果表明: 4 个样品测定结果的相对标准偏差 (3.2%~3.5%) 差别不大, 取样量为 5g、10g 时的回收率 (94%) 高于取样量 15g、20g 时的回收率 (88%)。考虑到土壤样品的均匀性差及测定结果的代表性, 本方法确定样品取样量为 10g。

3.3 振荡提取条件优化

3.3.1 提取频率和时间

选择浓度约为 50mg/kg 实际土壤样品, 分别在振荡频率 100、150、200、250r/min 及振荡时间 10、20、30、40、50、60min 的实验条件下测定样品中石油类的浓度。结果表明: 随着振荡时间的延长、振荡频率的增加, 样品测定值增大, 当振荡时间 30min 以后, 振荡频次增加至 200r/min 后, 样品测定结果趋于稳定。考虑到振荡频率过高, 具塞锥形瓶很可能挣脱弹簧被甩出振荡器, 造成危险。综合考虑选择本方法提取条件确定为: 以 200r/min 振荡 30min。

3.3.2 提取次数

选择浓度约为 50mg/kg 实际土壤样品, 振荡频率为 200r/min, 振荡时间为 30 min, 振荡提取次数分别为 1 次、2 次、3 次。结果表明: 萃取次数对样品测定结果的精密度及测定结果影响不大, 每个提取次数测定结果的相对标准偏差分别为 2.3%、2.5% 和 2.7%, 平均测定结果分别为 44mg/kg、48mg/kg 及 48mg/kg。考虑到高浓度土壤样品提取 1 次可能会出现提取不完全及提取过程中有机溶剂的使用量等因素, 本方法确定样品提取次数为 2 次, 每次用 40mL 正己烷提取样品, 最后用 20mL 正己烷洗涤土壤、锥形瓶, 合并提取液, 待净化后测定。

3.4 净化方式

石油类测定过程中, 影响结果准确性的最大干扰物质是动植物油类, 所以需对萃取后的溶液进行净化处理, 去除动植物油类等物质对测定结果的影响。目前常用净化材料有硅酸镁、氧化铝、硅胶等。其中, 氧化铝主要适用于烃类等中性物质的分离; 硅胶适用于非极性和极性化合物; 硅酸镁的吸附特性介于氧化铝和硅胶之间, 本文选用硅酸镁作为净化材料。石油类最常用的两种净化方式, 分别为振荡吸附法和吸附柱吸附法, 本文就两种净化方式进行了比对。向 6 份 10g 石英砂中分别加入 1mL 浓度

为 500mg/L 花生油, 相当于杂质含量为 50mg/kg 模拟样品, 测定振荡吸附法和吸附柱吸附法两种净化方式的净化效果。

振荡吸附法净化过程: 向萃取液中加入 5g 硅酸镁置于旋转振荡器上, 以 180~200r/min 的速度连续振荡 20min, 静置沉淀后, 上清液用于测定石油类。
吸附柱吸附法净化过程: 将萃取液经 80mm 硅酸镁 (约 5g) 吸附柱吸附后收集于具塞磨口锥形瓶中, 用于测定石油类。

另取 6 份 10g 石英砂, 分别加入一定体积石油类标准溶液, 使加标浓度为 20mg/kg, 测定两种净化方式的回收率效果, 测定结果见表 4。由表 4 测试结果可知, 在空白样品回收率测定实验中, 两种萃取方式均有较好的回收效果, 回收率均在 90% 以上, 说明净化材料对石油类化合物不吸附, 能够达到回收的目的, 可作为去除杂质的吸附剂; 采用振荡方式净化杂质的平均去除率为 89.7%, 采用吸附柱方式净化杂质的平均去除率为 100.0%。经对比, 两种方式中, 吸附剂硅酸镁和溶剂用量基本一致, 振荡吸附法操作过程略简单, 吸附柱方式去除杂质的效率稍好。综合考虑, 本文选用吸附柱方式进行样品的净化。

3.5 吸附柱硅酸镁填充高度的优化

针对影响石油类结果准确性的最大干扰物质是动植物油类, 本文采用鲁花花生食用油作为模拟干扰物质进行吸附柱硅酸镁填充高度的优化。称取

0.5g 鲁花花生食用油, 用正己烷定容至 1L, 得到浓度为 500mg/L 的植物油, 杂质折合到 10g 样品中相当于 50mg/kg 杂质含量。分别填充高度为 40、60、80、100、120mm 高度的硅酸镁吸附柱, 对 1mL 植物油溶液进行吸附后, 测定流出液中植物油浓度。测定结果 (表 5) 表明, 当填充硅酸镁高度为 80mm 时, 对植物油的吸附效率达到 100.0%, 能够满足绝大多数土壤分析的需求。考虑到硅酸镁本身对某些非动植物油的极性物质也有吸附, 用量不宜过高, 因此确定使用硅酸镁填充高度为 80mm 吸附柱。

3.6 与现行标准分析方的比对

采用本文研究的分析方法与现行标准方法 (HJ 1051—2019) 中的红外分光光度法, 对 5 种实际土壤样品进行 3 次重复试验, 测定结果见表 6。农田土壤两种方法测定结果均未检出, 荧光法的检出限较红外法低。从实际样品的分析测定结果来看, 有检出物的样品中其红外分光光度法测定结果略高于荧光分光光度法, 分析其原因是部分化合物在红外分光光度法三个谱带处 (2930cm⁻¹、2960cm⁻¹、3030cm⁻¹) 有特征吸收, 而在本文所选用的激发波长和发射波长下无荧光响应或荧光响应低。依据标准 HJ 1051—2019, 平行样偏差应满足 ≤30% 要求。本文对 4 种不同企业厂界内表层土壤样品测定结果进行比对, 相对偏差在 5.0%~15.0% 之间, 两种方法的测定结果有较好的一致性。

表 4 采用不同硅酸镁净化方式石油类物质的测定结果

Table 4 The results of petroleum oil determined with different purification modes of magnesium silicate.

| 测定次数 | 振荡吸附法 (玻璃漏斗+玻纤滤膜) | | 吸附柱吸附法 | | 振荡吸附法 (玻璃漏斗+玻纤滤膜) | | 吸附柱吸附法 | |
|------|----------------------|-----------|-------------------|-----------|----------------------|-------------|----------------|-------------|
| | 净化后测定值 (mg/kg) | 杂质去除率 (%) | 净化后测定值 (mg/kg) | 杂质去除率 (%) | 测定值 (mg/kg) | 空白加标回收率 (%) | 测定值 (mg/kg) | 空白加标回收率 (%) |
| 1 | 5 | 90.0 | <3 | 100.0 | 18 | 90.0 | 20 | 100.0 |
| 2 | 6 | 88.0 | <3 | 100.0 | 18 | 90.0 | 19 | 95.0 |
| 3 | 6 | 88.0 | <3 | 100.0 | 18 | 90.0 | 21 | 105.0 |
| 4 | 5 | 90.0 | <3 | 100.0 | 18 | 90.0 | 19 | 95.0 |
| 5 | 4 | 92.0 | <3 | 100.0 | 19 | 95.0 | 19 | 95.0 |
| 6 | 5 | 90.0 | <3 | 100.0 | 19 | 95.0 | 20 | 100.0 |
| 平均值 | 5 | 90.0 | <3 | 100.0 | 18 | 90.0 | 20 | 100.0 |

表 5 不同硅酸镁填充高度对植物油的吸附效率

Table 5 The absorption efficiency of vegetable oil with different height of magnesium silicate extraction column.

| 参数 | 100mL 浓度为 500mg/L 的植物油溶液 | | | | |
|----------------|--------------------------|------|-------|-------|-------|
| | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
| 硅酸镁高度 (mm) | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
| 植物油测定浓度 (mg/L) | 9.83 | 3.32 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 吸附效率 (%) | 99.0 | 99.6 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

表6 本文的荧光分光光度法与红外分光光度法(现行标准方法) 比对结果

Table 6 Comparison of analytical results of petroleum oil determined with fluorescence spectrophotometry (this method) and infrared spectrophotometry (standard methods).

| 实际样品 编号 | 红外分光光度法 (mg/kg) | 荧光分光光度法 (mg/kg) | 红外分光光度法和 荧光分光光度法 相对偏差 (%) |
|------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| 样品 3-1 | <4 | <3 | / |
| 样品 3-2 | <4 | <3 | / |
| 样品 3-3 | 16 | 12 | 15 |
| 样品 3-4 | 53 | 48 | 5.0 |
| 样品 3-5 | 39 | 32 | 9.9 |

4 结论

建立了以正己烷为萃取溶剂, 振荡提取作为前

处理方法, 用荧光分光光度法为检测手段对土壤样品中石油类物质含量进行测定的分析方法。经实际样品验证, 方法精密度好、准确性高。本方法使用的提取溶剂对环境友好, 前处理简单高效, 仪器设备成本低, 对芳香烃类石油污染物有较高的特性。经验证, 方法性能指标满足土壤监管需求, 检测结果与现有标准具有较好一致性, 可为现有土壤石油类的分析检测工作提供技术支持。

荧光分光光度法是一种特异性较高的分析方法, 仅能测定芳香烃类石油污染物的含量, 无法定量分析直链烷烃类石油污染物。另外, 荧光分光光度法灵敏度很高, 对于石油类物质含量较高的土壤, 可以通过调整取样量、稀释等方法进行检测。但值得注意的是, 取样量过少, 会影响样品代表性, 导致检测结果有差异。因此, 对于高污染土壤样品中石油类物质的分析, 需要开展进一步的研究。

Determination of Petroleum Oil in Soil by Fluorescence Spectrophotometry with Oscillatory Extraction

LI Yuan, DUAN Xiaoyan, SHI Yuge*, LI Gang

(Ecology and Environmental Monitoring Center of Xinjiang, Urumqi 830011, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The *n*-hexane has the advantages of low toxicity, chemical property stability, environmental friendliness, and high extraction efficiency as an extraction solvent.
- (2) With 275nm as the excitation wavelength and 315nm as the emission wavelength, the fluorescence response was better and the sensitivity was higher.
- (3) The detection limit was 3mg/kg, the results of fluorescence spectrophotometry were consistent with those of infrared spectrophotometry.

ABSTRACT

BACKGROUND: As an important index of soil environmental quality, the determination of petroleum oil has become one of the must-test items in environmental monitoring. The gravimetric method is not suitable for the purpose of environmental monitoring because it can only be used for the determination of non-volatile substances and has low sensitivity. Gas chromatography is mainly used for the determination of C₁₀-C₄₀ saturated alkanes in samples. The infrared spectrometry used characteristic absorption at different wavenumber to characterize the content of petroleum substances in the samples, but the response of infrared spectrometry to aromatic hydrocarbons is not sensitive.

OBJECTIVES: To establish a simple pre-treatment efficiency, low detection limit and good reproducible method for determination of petroleum oil in soil.

METHODS: Using *n*-hexane as the solvent, adsorption column as the extraction method and oscillatory as the pretreatment method, petroleum oil was extracted from soil and determined by fluorescence spectrophotometry.

RESULTS: Under the optimal conditions that with 275nm as the excitation wavelength and 315nm as the emission wavelength, the extraction solvent was *n*-hexane and the extraction method was adsorption column, the calibration curves of petroleum oil were linear with correlation coefficients 0.999, and the detection limit was 3mg/kg. The relative standard derivations (RSDs) were from 2.5% to 9.2% and the average spiked recoveries were between 80.0% and 110%. Compared with the currently valid infrared spectrometry method (HJ 1051—2019), the results of the two methods were consistent.

CONCLUSIONS: The solvent of *n*-hexane has higher toxicity and stability than tetrachloroethene, and better environmental friendliness. The oscillatory extraction method is simple and easy to operate. The detection limit of this method is lower than that of infrared spectrometry (4mg/kg), and the precision and accuracy of the method is good. This method can be used as a supplement to the existing methods for the detection of petroleum in soil.

KEY WORDS: soil; petroleum oil; oscillatory extraction; fluorescence spectrophotometry; hexane

参考文献

- [1] 吕志萍,程龙飞. 石油污染土壤中石油含量对玉米的影响[J]. 油气田环境保护, 2001, 11(1): 36-37.
Lyu Z P, Cheng L F. The influence on corn growth caused by petroleum concentration of soil contaminated by petroleum[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2001, 11(1): 36-37.
- [2] 魏祥. 土壤石油污染的危害及现状分析[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(4): 120-122.
Wei Y. The harm and present situation of soil oil pollution[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(4): 120-122.
- [3] 李玉芳,潘萌,顾涛,等. 北京哺乳期女性及婴幼儿多环芳烃暴露风险变化特征[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 578-586.
Li Y F, Pan M, Gu T, et al. Exposure of mother and infants to polycyclic aromatic hydrocarbons during lactation, Beijing[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 578-586.
- [4] 曹小聪,吴晓晨,徐文帅,等. 水和沉积物中石油烃的分析方法及污染特征研究进展[J]. 黄靖工程技术学报, 2020, 10(5): 871-882.
Cao X C, Wu X C, Xu W S, et al. Research progress of analytical methods and pollution characteristics of petroleum hydrocarbons in water and sediment[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(5): 871-882.
- [5] 刘丹青. 我国污染场地土壤石油烃环境质量标准体系的现状与趋势[J]. 中国环境监测, 2020, 36(1): 138-146.
Liu D Q. Current situation and trend of petroleum hydrocarbon related standard system in contaminated site soils of China[J]. Environmental Monitoring in China, 2020, 36(1): 138-146.
- [6] 安彩秀,刘淑红,史会卿,等. 一种计算环境样品中石油类总量的红外标准曲线法[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 1-9.
An C X, Liu S H, Shi H Q, et al. An infrared standard curve method for calculating the total amount of petroleum in environmental samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 1-9.
- [7] 薛广海,李强,刘庆,等. 当前国内外含油污泥处理标准及石油烃检测方法的深度剖析和对比[J]. 石油化工应用, 2019, 38(1): 1-6.
Xue G H, Li Q, Liu Q, et al. In-depth analysis and comparison on the standards and testing methods for oil contaminated soil of domestic and international[J]. Petrochemical Industry Application, 2019, 38(1): 1-6.
- [8] 赵昌平,冯小康,朱强. 快速溶剂萃取-气相色谱法测定

- 土壤中石油烃(C₁₀-C₄₀)[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(7): 827-831.
- Zhao C P, Feng X K, Zhu Q. GC determination of petroleum hydrocarb (C₁₀-C₄₀) in soil with rapid solvent extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 827-831.
- [9] 段旭, 李慧慧, 杨柳晨, 等. 土壤中总石油烃测定3种前处理方法的比对[J]. 福建分析测试, 2019, 28(3): 47-50.
- Duan X, Li H H, Yang L C, et al. Three pretreatment methods of methods of determination of total petroleum hydrocarbon in soil[J]. Fujian Analysis & Testing, 2019, 28(3): 47-50.
- [10] 曹敏, 胡祖国, 郑存江, 等. 超声萃取-气相色谱法测定土壤中石油烃[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(3): 275-279.
- Cao B, Hu Z G, Zheng C J, et al. Determination of petroleum hydrocarbons in soil by GC combined with ultrasonic extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(3): 275-279.
- [11] Adeniji A O, Okoh O O, Okoh A I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review[J]. Journal of Chemistry, 2017, doi: 10.1155/2017/5178937.
- [12] 吴嘉鹏, 楼振纲, 胡笑妍, 等. 紫外法与红外法测定石油类的比对研究[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 78-82.
- Wu J P, Lou Z G, Hu X Y, et al. Comparison of ultraviolet and infrared spectrophotometry in the determination of petroleum[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 78-82.
- [13] 刘玉龙, 黄燕高, 刘菲. 气相色谱法测试土壤中分段石油烃的标准化定量方法初探[J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 102-111.
- Liu Y L, Huang Y G, Liu F. Analysis of total petroleum hydrocarbon fractions in soils by gas chromatography: Standardized calibration and quantitation method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 102-111.
- [14] 赵江华, 王鹏, 黎卫亮, 等. 复垦土地样品中石油类物质加速溶剂萃取-荧光分光光度法分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 375-383.
- Zhang J H, Wang P, Li W L, et al. An infrared standard curve method for calculating the total amount of petroleum in environmental samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 375-383.
- [15] Ann A, Michael R, Veronica M, et al. Long-term health effects of early life exposure to tetrachloroethylene (PCE)-contaminated drinking water: Aretrospective cohort study[J]. Environmental Health, 2015, 14(1): 36.
- [16] 左兆陆. 土壤石油烃类污染物荧光测量技术及应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- Zuo Z L. Application study on fluorescence measurement technology of petroleum hydrocarbon pollutants in soil[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [17] 左兆陆, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于三维荧光光谱的土壤中石油类有机物分类识别[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(22): 222601-1-222601-7.
- Zuo Z L, Zhao N J, Meng D S, et al. Identification of petroleum organic matter in soil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(22): 222601-1-222601-7.
- [18] 魏玲. 石油产品及其污染土壤中多环芳烃的荧光光谱特征[D]. 南宁: 广西师范大学, 2010.
- Wei L. Characteristics of fluorescence spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum products and oil-contaminated soil[D]. Nanning: Guangxi Normal University, 2010.