

荧光光度法测定地表水、地下水及废水中石油类样品的方法优化

李 媛,施玉格,段小燕,李 刚

(新疆生态环境监测总站,新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 改进了利用荧光分光光度计测定水质石油类样品的分析方法. 水质石油样品采用正己烷提取,经硅酸镁净化后使用荧光分光光度计检测. 经过优化,方法曲线线性在 0.999 以上,检出限为 0.007 mg/L. 经过 3 种地表水、1 种地下水以及 2 种工业废水的验证,回收率为 87.5%~110.0%. 分别使用紫外法、红外法与荧光光度法进行比对,地表水和地下水测定结果相对偏差为 5.3%~13.3%,废水测定结果相对偏差为 1.7%~19.5%. 经验证,荧光光度法检出限低,灵敏度高,可以作为现有水质石油类监测标准体系的补充.

关键词: 水质;石油类;荧光光度法

中图分类号: O657.34

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2021)02-0138-06

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2021.02.010

Optimization of Determination of Petroleum Samples in Surface Water, Groundwater and Wastewater by Fluorescence Spectrophotometry

LI Yuan, SHI Yu-ge, DUAN Xiao-yan, LI Gang

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

Abstract: The analytical method for the determination of petroleum samples in water by fluorescence spectrophotometry was improved. The petroleum samples in water was extracted with *n*-hexane, purified by magnesium silicate, and detected using a fluorescence spectrophotometer. Under optimal conditions, the calibration curve of the method showed good linearity, the correlation coefficient was 0.999, and the detection limit was 0.007 mg/L. The method has been applied to determinate petroleum samples collected from different factory surface water and groundwater. The average spiked recoveries were among 87.5%~110.0%. Comparing ultraviolet and infrared methods with fluorescence spectrophotometry, the relative deviation of surface water and groundwater was 5.3%~13.3%, and the wastewater was 1.7%~19.5%. The improved method is accurate and sensitive, and can be used as a supplement, to the petroleum samples in water monitoring standard system.

Key words: water; petroleum; fluorescence spectrophotometry

随着经济的发展,人类对能源的需求不断扩大,石油已成为人类最主要的能源之一. 在石油的开采、加工和利用过程中,石油及其产品可能会进入地表水、地下水、海洋从而造成水体环境和土壤环境的污染和破坏^[1-3],并对人类的健康产生危害^[4-6]. 鉴于石油类的危害,我国地表水环境质量标准、污水综

合排放标准^[7-8],以及石油化工、炼焦等行业排放标准^[9-11]均对石油类的排放提出限值要求. 由于石油类的测定涉及的水体类型多,排放限值要求低,因此监测方法应具有较宽的适应性、较高的灵敏度及较低的检出限.

目前,我国普遍使用的水质石油类分析标准为

收稿日期:2020-12-09; 修订日期:2021-05-14.

作者简介:李媛,女(1981-),博士,高级工程师,研究方向:环境监测,E-mail:13458532@qq.com

通信作者:施玉格,女(1984-),研究生,高级工程师,研究方向:环境监测,E-mail:jiangmuzi2020@163.com.

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637—2018)^[12]和《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》(试行)(HJ 970—2018)^[13]。这两个标准在实施过程中主要存在两个问题:一是对萃取试剂质量要求较高。红外分光光度法萃取剂为四氯乙烯。四氯乙烯售价较高,保质期较短(一般为6个月),增加了检测成本和实验室质量控制难度。紫外分光光度法采用正己烷作为萃取剂,对正己烷的透光率要求较高,如达不到要求则需进行脱芳处理,操作复杂。二是方法的适用范围受到一定限制。HJ 637—2018适用于废水中石油类的测定,HJ 970—2018适用于地表水、地下水和海水等洁净水体石油类的测定。因此,需要建立一种萃取试剂性能稳定,方法灵敏度高,抗干扰能力强,可同时适用于废水和洁净水中石油类检测的分析方法。

荧光光度法具有灵敏度高,针对芳香烃物质响应强的特点。原卫生部^[14]和水利部^[15]分别建立了水质分析标准,均使用分子荧光光度法。蒋宏图^[16]等建立了地表水、地下水及饮用水中石油类的测定分子荧光光度法,检出限为0.005 mg/L,实际样品加标回收率在63.2%~138.8%之间,相对标准偏差在20.52%~29.75%之间。目前,已有的标准和研究均建立的是洁净水体石油类的检测,检出限为0.005~0.015 mg/L^[14-16]。本文在已有研究的基础上,进一步优化试验条件,以正己烷为萃取剂,建立了适用于地表水、地下水、饮用水及废水中石油类测定的荧光光度法。该方法检出限低,灵敏度高,满足相关环境质量和排放标准限值要求。

1 试验部分

1.1 仪器

Fluorat-02型荧光光度计(俄罗斯LUMEX公司);激发波长250~700 nm;发射波长250~700 nm;配1 cm石英荧光比色皿。天平:感量为0.01、0.000 1 g。水平振荡器:振荡频率在0~300次/min。

1.2 试剂及耗材

正己烷(C_6H_{14}):色谱纯(本底荧光强度应不高于0.005 0,否则需要蒸馏预处理);无水乙醇:分析纯;无水硫酸钠(Na_2SO_4)和0.25~0.15 μm 硅酸镁($MgSiO_3$),制备方法参照HJ 637—2018^[12];100 0 mg/L石油类标准贮备液;市售正己烷体系石油类有证标准物质,本文选用国家海洋环境监测中心研制的HJ油标。

玻璃棉:使用正己烷浸洗并晾干,置于干燥玻璃瓶中;硅酸镁吸附柱:将内径10 mm、长约200 mm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,填充高度约为80 mm。

1.3 样品

检测样品分别为新疆某焦化厂、某石化厂、某电厂处理设施入口和出口废水,以及6个地表水(包括湖库、河流等水体)和1个地下水。

1.4 标准曲线的绘制

准确移取0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL石油类标准使用液($\rho=100$ mg/L)于7个50 mL容量瓶中,使用正己烷稀释至标线,摇匀。标准系列质量浓度分别为0.00、0.20、1.00、2.00、4.00、10.00、20.00 mg/L。

1.5 样品预处理

取500 mL水样(若石油类浓度较高,可适当减少取样量),加入50.0 mL正己烷,充分振摇2 min,期间注意经常开启旋塞排气,静置分层后,将下层水相转移至100 0 mL量筒内,测量样品体积并记录。将萃取液转移至已加入3 g无水硫酸钠的锥形瓶中,振摇数次。若无水硫酸钠全部结晶成块,则需适当补加无水硫酸钠直至不再结块。盖紧瓶塞,摇匀,静置。继续向上述萃取液中加入3 g硅酸镁,置于振荡器上,振荡20 min,静置沉淀。在玻璃漏斗底部垫上少量玻璃棉,将上清液进行过滤。

1.6 样品的测定

过滤液转移到10 mm比色皿中,以正己烷为参比,在激发波长为275 nm、发射波长为315 nm条件下测定荧光强度,计算石油类浓度。

2 结果与讨论

2.1 测定波长的选择

测定石油类物质浓度主要测定的是石油中的共轭成分,国内采用荧光光度法测定水中石油类的标准分析方法,如GB/T 5750.7—2006^[14]中规定在300~400 nm之间扫描,以确定最大吸收峰位置。SL 366—2006^[15]采用310、360 nm作为激发和发射波长,俄罗斯标准(PNDF 14.1:2:4.128-98)采用275、315 nm作为激发和发射波长。本文选用的HJ油在310 nm以及275 nm条件下激发,在360、315 nm处均有荧光响应。在不同波长下分别绘制标准曲线。HJ油标在275 nm激发、315 nm发射条件下较310 nm激发、360 nm发射下有更好的

荧光响应,灵敏度更高.故本文选用 275、315 nm 作为激发和发射波长.

2.2 萃取剂用量与水样体积的比例选择

SL 366—2006^[15]中给出的萃取剂与水的比例为 1:10,《水和废水监测分析方法(第三版)》中给出的比例为 1:10,《海洋监测规范第4部分:海水分析》(GB 17378.4—2007)^[17]中给出的比例为 1:25,GB/T 5750.7—2006^[14]中给出的比例为 1:10,俄罗斯标准中采用的萃取剂比例是 1:10.经验证,萃取剂与水的比例为 1:10 时,检出限、精密度和准确度均能达到分析要求,且综合考虑废水基体的复杂性,为确保提取率,本文最终确定萃取剂和水的体积为 1:10,即水样体积为 500 mL,萃取剂体积为 50 mL.

2.3 萃取时间选择

石油类测定的关键环节是萃取过程,萃取振摇时间直接影响萃取效果.本方法通过在空白试剂中加入不同浓度标准溶液进行验证,加标质量浓度分别为 0.05、0.10、0.50、1.00 mg/L,振摇时间分别为 0.5、1、2、3、5 min,通过空白加标试验检验最佳萃取时间,结果如图 1 所示.由图 1 可见,萃取时间小于 2 min 时,加标回收率较低,回收率在萃取时间为 2 min 时达到最高,当萃取时间为 3~5 min 时,回收率变化不明显.同时,伴随着萃取时间的延长,样品的乳化程度会增加,有可能导致回收率降低.因此将萃取时间确定为 2 min.

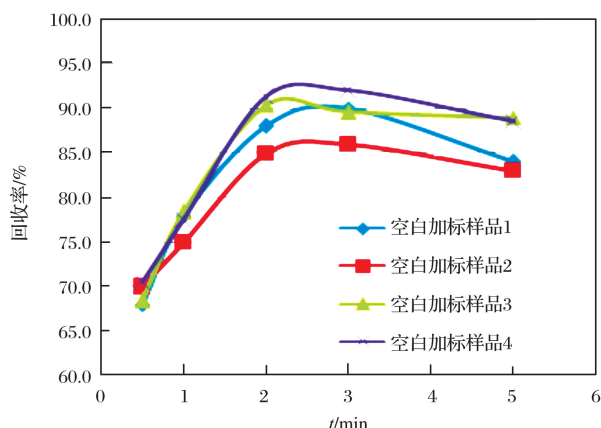


图1 萃取时间对回收率的影响

Fig. 1 Effect of extraction time on recovery

2.4 萃取次数

为确定萃取次数与回收率之间的关系,对质量浓度分别为 0.05、0.10、0.50、1.00 mg/L 的样品

进行一次萃取和两次萃取试验.一次萃取是将 50.0 mL 正己烷一次性加入样品进行萃取.两次萃取是将 50.0 mL 正己烷分两次加入(每次 25.0 mL)进行萃取,两次萃取后合并萃取液进行后续除水和吸附.经 6 次重复试验,一次萃取的回收率为 90.0%~96.9%,两次萃取的回收率为 90.0%~95.6%,二者没有明显差异,均能满足需要.本文采用一次萃取方式进行样品提取.

2.5 检出限

量取 500.0 mL 实验室用水 7 份,分别往每份空白样品中加入 HJ 标油 10 μg ,对应石油类质量浓度为 0.02 mg/L,重复测定 7 次,计算出方法检出限为 0.007 mg/L,测定下限为 0.028 mg/L.该方法检出限能够满足地表水 0.050 mg/L 限值要求.

2.6 样品检测

按样品分析步骤进行,对 6 组实际水样(包括地下水、地表水和工业废水)进行检测,每个样品重复测定 6 次.同时,向实际水样中分别加入石油类标准使用液(加标量为其测定值的 0.5~3.0 倍)进行加标回收率试验.由表 1 和表 2 结果可见,地表水和地下水样品加标回收率为 95.0%~110.0%.2 类工业废水样品加标回收率为 87.5%~105.0%.

2.7 实验室间比对

组织 6 家实验室分别对质量浓度为 0.050、0.100、0.500、1.000 mg/L 的样品进行测定,加标回收率最终值分别是:(91.3% $\pm$ 12.6%)、(92.4% $\pm$ 6.6%)、(95.4% $\pm$ 4.0%)和(92.2% $\pm$ 6.2%).分别对质量浓度为 1.000、5.000、7.000、10.000 mg/L 的有证标准样品进行测定,相对误差范围分别为:-5.0%~2.0%、-4.4%~2.6%、-3.0%~1.8%和-5.1%~-0.1%,相对误差最终值分别为:(-2.2% $\pm$ 6.6%)、(-0.3% $\pm$ 5.0%)、(-0.8% $\pm$ 3.2%)和(-2.6% $\pm$ 4.0%).

2.8 方法比对

使用紫外法、红外法分别对地表水、地下水和工业废水样品进行测定,结果如表 3、4 所列.由表 3、4 可见,紫外法和荧光法相对偏差在 5.3%~13.3%之间,红外法和荧光法相对偏差在 1.7%~19.5%之间,均具有较好的一致性.荧光法检测结果普遍低于红外法,原因是工业废水成分较为复杂,荧光法对具有荧光特性的物质灵敏度较高,而红外法结果包括了非荧光特性物质含量.

表 1 地表水和地下水样品回收率结果

Table 1 Recoveries of surface water and groundwater samples

/(n=6,mg/L)

测定次数	地下水		地表水(3类:湖库、河流地表水)					
			乌拉泊水库		额尔齐斯河富蕴大桥		伊犁河伊犁河大桥	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.007	0.021	0.007	0.022	0.007	0.023	0.007	0.021
2	0.007	0.019	0.007	0.021	0.007	0.021	0.007	0.021
3	0.007	0.020	0.007	0.019	0.007	0.022	0.007	0.018
4	0.007	0.019	0.007	0.022	0.007	0.019	0.007	0.016
5	0.007	0.018	0.007	0.023	0.007	0.019	0.007	0.019
6	0.007	0.021	0.007	0.021	0.007	0.025	0.007	0.019
平均值	0.007	0.020	0.007	0.021	0.007	0.022	0.007	0.019
加标量/(mg/L)	0.020		0.020		0.020		0.020	
加标回收率/%	100.0		105.0		110.0		95.0	

表 2 废水样品回收率结果

Table 2 Recoveries of wastewater samples

/(n=6,mg/L)

测定次数	焦化厂入口		焦化厂出口		电厂入口		电厂出口	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.031	0.070	0.011	0.035	1.470	3.250	0.007	0.031
2	0.027	0.066	0.007	0.024	1.130	2.980	0.010	0.034
3	0.040	0.068	0.009	0.028	1.570	3.660	0.010	0.029
4	0.023	0.056	0.008	0.022	1.030	2.900	0.009	0.032
5	0.032	0.059	0.010	0.030	1.410	3.130	0.011	0.030
6	0.036	0.081	0.008	0.033	1.330	3.300	0.009	0.023
平均值	0.032	0.067	0.009	0.029	1.320	3.200	0.009	0.030
加标量/(mg/L)	0.040		0.020		2.000		0.020	
加标回收率/%	87.5		100.0		94.0		105.0	

表 3 紫外法和荧光法比对结果

Table 3 Comparison of UV and fluorescence methods

实际样品	紫外法/(mg/L)	荧光法/(mg/L)	紫外法和荧光法相对偏差/%
地表水(水磨河)	0.080	0.071	6.0
地下水 1	0.030	0.023	13.3
地下水 2	0.010	0.009	5.3

表 4 红外法和荧光法比对结果

Table 4 Comparison of IR and fluorescence methods

实际样品(工业废水)	红外法/(mg/L)	荧光法/(mg/L)	红外法和荧光法相对偏差/%
电厂入口	1.960	1.320	19.5
石化入口	112.0	97.50	6.9
石化出口	2.690	1.830	19.1
乌石化出口	0.060	0.058	1.7

3 结论

本文建立的荧光光度法测定水质石油类样品的的方法,具有提取液毒性低、仪器设备操作简单、有利于推广等特点。同时经多种实际水质样品验证,该方法灵敏度高、精密度和准确度良好,完全满足我国现有标准限值要求,且与现行紫外法和红外法测定结果具有可比性,可以作为水质石油类监测标准体系的补充。

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. [LV Zhi-ping, CHENG Long-fei. 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] 孙铁珩,周启星,李培军. 污染生态学[M]. 北京:科学出版社,2001:309-368. [SUN Tie-heng, ZHOU Qi-xin, LI Pei-jun. Pollution Ecology[M]. Beijing: Science Press,2001:309-368.]
- [3] 齐永强,王红旗. 微生物处理土壤石油污染的研究进展[J]. 上海环境科学,2002,21(3):177-180,188. [QI Yong-qiang, WANG Hong-qi. Study progress on bioremediation of soil oil pollution [J]. Shanghai Environmental Sciences,2002,21(3):177-180,188.]
- [4] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国环境保护行业标准:展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行):HJ 350—2007[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007. [State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Environmental Protection Standard of the People's Republic of China: Standard of soil for quality assessment exhibition sites: HJ 350—2007 [S]. Beijing: China Environment Science Press,2007.]
- [5] 环境保护部. 全国土壤污染状况评价技术规定:环发〔2008〕39[EB/OL]. <https://www.docin.com/p-1600176317.html>.
- [6] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 中华人民共和国国家标准: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[S]. 北京:中国环境科学出版社,2018. [Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China, State Administration of Market Supervision and Administration of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018 [S]. Beijing: China Environment Science Press,2018.]
- [7] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准:地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002. [State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: Environmental quality standards for surface water: GB 3838—2002 [S]. Beijing: China Environment Science Press,2002.]
- [8] 国家环境保护总局. 中华人民共和国国家标准:污水综合排放标准:GB 8978—1996[S]. 北京:中国标准出版社,1998. [State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: Integrated wastewater discharge standard: GB 8978—1996 [S]. Beijing: Standards Press of China,1998.]
- [9] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准:石油炼制工业污染物排放标准:GB 31570—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: Emission standard of pollutants for petroleum refining industry: GB 31570—2015 [S]. Beijing: China Environment Science Press,2015.]
- [10] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准:炼焦化学工业污染物排放标准:GB 16171—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: Emission standard of pollutants for coking chemical industry: GB 16171—2012 [S]. Beijing: China Environment Science Press,2012.]
- [11] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准:钢铁工业水污染物排放标准:

- GB 13456—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2012. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China; Discharge standard of water pollutants for iron and steel industry; GB 13456—2012 [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2012.]
- [12] 生态环境部. 中华人民共和国环保行业标准: 水质石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法: HJ 637—2018[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2018. [Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China. Environmental Protection Standard of the People's Republic of China; Water quality-Determination of petroleum, animal fats and vegetable oils-Infrared spectrophotometry; HJ 637—2018 [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2018.]
- [13] 生态环境部. 中华人民共和国环保行业标准: 水质石油类的测定 紫外分光光度法(试行): HJ 970—2018[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2018. [Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China. Environmental Protection Standard of the People's Republic of China; Water quality-Determination of petroleum-Ultraviolet spectrophotometric method; HJ 970—2018 [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2018.]
- [14] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国推荐性国家标准: 生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标: GB/T 5750.7—2006[S]. 北京:中国标准出版社, 2007. [Ministry of Health of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. National Standard (Recommended) of the People's Republic of China; Standard examination methods for drinking water-aggregate organic parameters; GB/T 5750.7—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.]
- [15] 中华人民共和国水利部. 中华人民共和国水利行业标准: 水质 石油类的测定-分子荧光光度法: SL 366—2006[S]. 北京: 水利水电出版社, 2007. [Water Resources Standard (Irrigation) of the People's Republic of China; Water quality-Determination of petroleum oil-molecular fluorescence spectrometric method; SL 366—2006 [S]. Beijing: China Water Resources and Hydropower Press, 2007.]
- [16] 蒋宏图, 刘适搏, 孙媛媛. 分子荧光光度法测定水中石油类物质[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2010, 33(4): 168-173. [JIANG Hong-tu, LIU Shi-bo, SUN Yuan-yuan. Determination of petroleum oil substance in the water by molecule fluorescence photometry [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 33(4): 168-173.]
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准: 海洋监测规范 第4部分: 海水分析: GB 17378.4—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China; The specification for marine monitoring-Part 4: Seawater analysis; GB 17378.4—2007 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.]