

自动搅拌萃取-紫外分光光度法测定常州市城市饮用水水源地石油类

蒋少杰, 金珊, 施昕澜, 谢文理

(江苏省常州环境监测中心, 江苏 常州 213000)

摘要:根据《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》(HJ 970—2018)的要求,以正己烷为溶剂,采用自行设计的搅拌式液液萃取器处理样品,萃取相经硅酸镁吸附脱除极性物质后,用紫外分光光度法测定常州市城市饮用水水源地的石油类指标。结果表明:方法检出限为0.01 mg/L,线性范围为0~16.0 mg/L,相关系数为0.999 8,4种不同浓度配制样品测定的相对误差为-15.0%~4.0%,相对标准偏差为2.2%~8.8%。各项技术指标均满足《HJ 970—2018》相关质量控制要求,相比手动萃取-红外分光光度法,自动搅拌萃取-紫外分光光度法能有效提高分析效率和降低职业危害。

关键词:石油类;紫外法;自动搅拌萃取;饮用水;职业危害

中图分类号:X832;O657.32

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2020)02-0036-05

Determination of Petroleum in Changzhou Drinking Water Source Areas by Self-designed Automatic Stirring Extraction-Ultraviolet Spectrophotometry

JIANG Shao-jie, JIN Shan, SHI Xin-lan, XIE Wen-li

(Jiangsu Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213000, China)

Abstract: According to Water quality-Determination of petroleum-Ultraviolet spectrophotometric method(Trial) (HJ 970—2018), petroleum in samples of Changzhou drinking water source areas was completely extracted by n-hexane using self-designed stirring extractor. Petroleum was accurately determined by ultraviolet spectrophotometry after removing polar substances through magnesium silicate adsorbent. Experimental results showed that: detection limit was 0.01 mg/L, linear plot was obtained between 0~16.0 mg/L, with correlation coefficient of 0.999 8. Samples with four different levels of petroleum standard were detected with relative errors ranged from -15.0% to 4.0% and relative standard deviations ranged from 2.2% to 8.8%. Each technical indicator satisfied the requirements of "HJ 970—2018". Compared to manual shaking extraction-infrared spectrophotometry method, this automatic stirring extraction-ultraviolet spectrophotometry method effectively improved analysis efficiency and also decreased occupational hazard.

Key words: Petroleum; Ultraviolet spectrophotometry; Automatic stirring extraction; Drinking water; Occupational hazard

石油类作为水体常规监测指标,可以综合反映各类水体受到有机污染的程度^[1-2]。红外法作为中国水环境监测推荐的行业标准方法,已使用多年^[3-5]。但是,为了推进《关于消耗臭氧物质的蒙特利尔议定书》国际履约进程,实现我国2019年1月1日按时停用四氯化碳的承诺,并满足地表水中石油类指标的监测需要,国家生态环境部2018年

10月发布了新标准《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》(HJ 970—2018),明确规定采用紫外分光光度法测定地表水、地下水以及海水中的石油类。目前的研究主要集中在新方法的适用性^[6]、质控探讨^[7]和快速前处理^[8]等方面。

现以正己烷为溶剂,使用自主设计的搅拌式液液萃取器处理水样,萃取相经脱水、吸附等处理后

收稿日期:2019-11-21;修订日期:2020-01-09

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1702);江苏省环保科研课题基金资助项目(2017024)

作者简介:蒋少杰(1986—),男,工程师,硕士,主要从事环境保护及监测工作。

采用紫外分光光度法测定石油类浓度,并开展相关实验质控指标分析。

1 实验部分

1.1 实验原理

以正己烷为溶剂,将样品中的油类物质充分萃取,萃取相经无水硫酸钠脱水,再经硅酸镁吸附除去动植物油等极性物质后,于225 nm波长处测定吸光度。石油类浓度与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器

752G紫外分光光度计(上海仪电科学仪器股份有限公司);Milli-Q Reference超纯水机(美国Millipore公司);HY-5B回旋式振荡器(常州朗越仪器制造有限公司);SX2-4-10马弗炉(上海圣欣科学仪器有限公司);搅拌式液液萃取器(自主设计)。

1.2.2 试剂

正己烷中石油类标样(1 000 mg/L,国家海洋环境监测中心);正己烷(色谱纯,德国Merck公司);盐酸(1.19 g/mL,优级纯,国药集团化学试剂有限公司);无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司,于550 °C下灼烧4 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器内储存备用);硅酸镁(分析纯,60~100目,国药集团化学试剂有限公司,于550 °C下灼烧4 h,冷却后转移至磨口玻璃瓶中,根据硅酸镁的质量,按6%的比例加入适量蒸馏水,密塞并充分振荡数分钟,放置12 h后备用);超纯水(25 °C下电阻率>15 MΩ·cm,即制即用)。

1.3 样品采集

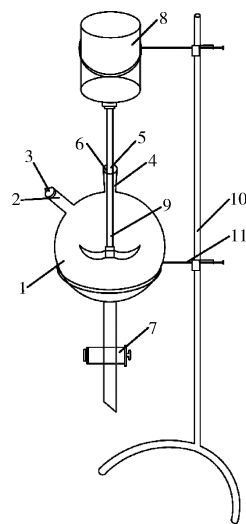
选取西石桥水厂、魏村水厂、大溪水库、沙河水库、长荡湖和溇湖等6个常州市城市饮用水水源地作为监测点位,监测频率为每月1次,监测时间为2019年上半年每月月初。按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)的要求,用500 mL棕色硬质玻璃瓶采集样品,加入盐酸酸化至pH值≤2,当天完成分析。

1.4 样品制备

手动萃取:将样品全部转移至1 000 mL分液漏斗中,量取25.0 mL正己烷洗涤采样瓶后,全部转移至分液漏斗中。充分振摇2 min,期间经常开启旋塞排气,静置分层后,将下层水相全部转移至

1 000 mL量筒中,测量样品体积并记录。

自动搅拌萃取:水样全部转移至自行设计的电动搅拌式液液萃取器中(图1),量取25.0 mL正己烷洗涤样品瓶后,全部转移至萃取器中,搅拌时间设置为2 min。静置分层后将下层水相全部转移至1 000 mL量筒中,测量样品体积并记录。



1—萃取瓶;2—左口;3—玻璃瓶塞;4—上口;5—聚四氟乙烯瓶塞;
6—通过孔;7—聚四氟乙烯放液阀;8—电动搅拌器;
9—聚四氟乙烯搅拌杆;10—铁架台;11—铁圈。

图1 电动搅拌式液液萃取器示意

脱水:将上层萃取相转移至已加入3 g无水硫酸钠锥形瓶中,盖紧瓶塞,振荡数次,静置。若无水硫酸钠全部结块,补加无水硫酸钠直至不再结块。

吸附:继续向萃取相中加入3 g硅酸镁,置于回旋式振荡器上,以200 r/min的速度振荡20 min,静置沉淀,过滤,待测。

以实验室超纯水代替地表水样,用盐酸酸化至pH值≤2,按照上述方法制备空白样。

1.5 正己烷透光率检验

根据《HJ 970—2018》中的要求,正己烷在“使用前于波长225 nm处,用1 cm比色皿以水做参比测定透光率,透光率>90%方可使用,否则需脱芳处理”。因此每次实验时,应先对正己烷进行上述透光率检验。

1.6 标准溶液配制

准确移取5.00 mL正己烷中石油类标准溶液,于50 mL容量瓶中以正己烷定容,摇匀作为标准使用液备用,有效使用期限为24 h。

分别准确移取0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00和

4.00 mL 上述标准使用液于 6 个 25 mL 容量瓶中,以正己烷定容,摇匀备用。标准系列溶液质量浓度分别为 0,1.00,2.00,4.00,8.00 和 16.0 mg/L。

1.7 样品测定

常州市城市饮用水水源地水质监测点位地表水样品按照 1.4 样品制备步骤前处理后,萃取相在波长 225 nm 处,使用 2 cm 石英比色皿,以正己烷作参比,测定吸光度。利用标准曲线法进行定量。

2 结果与讨论

2.1 正己烷透光率

由于《HJ 970—2018》中要求使用 1 cm 比色皿检验正己烷的透光率,而在样品分析中采样的却是 2 cm 比色皿。因此本实验于波长 225 nm 处,分别使用 2 和 1 cm 比色皿以水做参比测定正己烷透光率。结果表明,本实验所用的正己烷使用 2 cm 比色皿以水做参比测定的透光率为 81.6% ~ 83.9%,使用 1 cm 比色皿以水做参比测定的透光率为 90.9% ~ 93.3%。满足《HJ 970—2018》中的相关要求。

2.2 标准曲线

将上述配制的标准系列溶液进行吸光度测定,以石油类浓度为横坐标,以相应的吸光度为纵坐标,建立标准曲线,实验结果见表 1。当线性范围为 0 ~ 16.0 mg/L 时,一次拟合回归方程的相关系数达到 0.999 8,满足《HJ 970—2018》中标准曲线回归方程的相关系数 ≥ 0.999 的要求。

表 1 标准曲线绘制结果

项目	标准系列					
加入体积/mL	0	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00
ρ (石油类)/ (mg · L ⁻¹)	0	1.00	2.00	4.00	8.00	16.0
吸光度	0	0.049	0.099	0.188	0.365	0.742
标准曲线	$y = 0.0461x + 0.002$					
相关系数	0.999 8					

2.3 方法检出限

按照样品分析的全部步骤,分别采用手动萃取法和自动搅拌萃取法处理样品,其余步骤相同,进行 7 次平行测定。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的方法,统计 7 次空白平行测定的标准偏差,计算方法检出限和测定下限,结果见表 2。由表 2 可知,2 种前处理方法

在方法检出限实验中的萃取效果没有明显差异,当样品体积为 500 mL,正己烷体积为 25.0 mL 时,检出限为 0.01 mg/L,测定下限为 0.04 mg/L。

表 2 不同萃取方式下空白平行测试数据 (n = 7)

萃取方法	测定结果	平均值	标准偏差	检出限	测定下限
手动萃取	0.037	0.039	0.003 08	0.01	0.04
	0.039				
	0.035				
	0.041				
	0.037				
	0.041				
	0.044				
自动搅拌萃取	0.045	0.041	0.003 70	0.01	0.04
	0.037				
	0.039				
	0.040				
	0.043				
	0.037				
	0.046				

2.4 方法准确度

向 500 mL 空白水样中分别加入 0.25,0.50,1.00 和 5.00 mL 石油类标准使用液,配制成质量浓度分别为 0.050,0.100,0.200 和 1.00 mg/L 的样品。分别采用手动萃取法和自动搅拌萃取法处理样品,其余步骤相同,进行 6 次平行测定。统计每个浓度测定结果的相对误差,结果见表 3。由表 3 可知,手动萃取法测定 4 种不同质量浓度样品的相对误差范围为 -17.0% ~ 14.0%;自动搅拌萃取法测定 4 种不同质量浓度样品的相对误差范围为 -15.0% ~ 4.0%,均满足《HJ 970—2018》中标准物质和实验用水配制样品测定结果相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内的要求,其他分析条件一致的情况下,自动搅拌萃取法的准确度优于手动萃取法。

2.5 方法精密度

样品配制及处理同 2.4,进行 6 次平行测定。统计每个质量浓度测定结果的平均值、标准偏差和相对标准偏差,结果见表 4。由表 4 可知,手动萃取法测定 4 种不同质量浓度样品的相对标准偏差范围为 4.3% ~ 14.4%,自动搅拌萃取法测定 4 种不同质量浓度样品的相对标准偏差范围为 2.2% ~ 8.8%。其他分析条件一致的情况下,自动搅拌萃取法的精密度优于手动萃取法。

表3 不同萃取方式下样品准确度 ($n=6$)^①

萃取方法	$\rho(\text{样品})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$							
	0.050		0.100		0.200		1.00	
	测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%	测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%	测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%	测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%
手动萃取	0.046	-8.0	0.088	-12.0	0.176	-12.0	1.13	13.0
	0.043	-14.0	0.094	-6.0	0.191	-4.5	0.89	-11.0
	0.055	10.0	0.085	-15.0	0.214	7.0	0.92	-8.0
	0.047	-6.0	0.092	-8.0	0.226	13.0	0.83	-17.0
	0.044	-12.0	0.092	-8.0	0.187	-6.5	1.14	14.0
	0.044	-12.0	0.085	-15.0	0.179	-10.5	0.85	-15.0
自动搅拌萃取	0.043	-14.0	0.091	-9.0	0.182	-9.0	0.92	-8.0
	0.043	-14.0	0.087	-13.0	0.207	3.5	0.85	-15.0
	0.044	-12.0	0.093	-7.0	0.207	3.5	0.91	-9.0
	0.045	-10.0	0.096	-4.0	0.186	-7.0	1.04	4.0
	0.043	-14.0	0.088	-12.0	0.187	-6.5	1.02	2.0
	0.043	-14.0	0.100	0	0.173	-13.5	0.85	-15.0

①为了提高统计精度, $\rho(\text{样品}) < 1.00 \text{ mg/L}$ 时,测试结果小数点后保留至第3位。

表4 不同萃取方式下样品精密度 ($n=6$)^①

项目	$\rho(\text{样品})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	0.050	0.100	0.200	1.00	
手动萃取	平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.047	0.089	0.196	0.96
	标准偏差/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.0044	0.0039	0.0200	0.139
	相对标准偏差/%	9.5	4.3	10.3	14.4
自动搅拌萃取	平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.044	0.093	0.190	0.93
	标准偏差/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.00096	0.0049	0.0138	0.0818
	相对标准偏差/%	2.2	5.3	7.3	8.8

①为了提高统计精度, $\rho(\text{样品}) < 1.00 \text{ mg/L}$ 时,测试结果小数点后保留至第3位。

2.6 饮用水水源地样品监测结果

按照上述建立的自动搅拌液液萃取-紫外分光光度法测定常州市城市饮用水水源地6个水质监测点位的样品中石油类指标,2019年上半年的监测数据见表5。由表5可知,所有数据均达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中I~III类水标准。其中,魏村水厂石油类上半年均值最低,结果为0.01 mg/L,长荡湖和滆湖的石油类上半年均值最高,结果均为0.03 mg/L。

表5 常州市城市饮用水水源地2019年上半年石油类测定结果^①

水源地	$\rho(\text{石油类})$						均值
	1月	2月	3月	4月	5月	6月	
西石桥水厂	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02
魏村水厂	0.01	0.01L	0.01L	0.02	0.02	0.01L	0.01
大溪水库	0.04	0.03	0.04	0.01	0.01L	0.01L	0.02
沙河水库	0.02	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01L	0.02
长荡湖	0.02	0.01L	0.05	0.05	0.03	0.01L	0.03
滆湖	0.02	0.02	0.04	0.04	0.05	0.01	0.03
均值	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0	

①按照《HJ/T 91—2002》要求,测定结果<最低检出限时,填最低检出限,再加“L”,统计时以零计。

3 结论

(1) 以正己烷为溶剂,采用自行设计的自动搅拌式液液萃取器处理样品,用紫外分光光度法测定常州市城市饮用水水源地的石油类具有很好的适用性,检出限0.01 mg/L,在石油类质量浓度为0~16.0 mg/L范围内线性良好,准确度和精密度均满足《HJ 970—2018》中的质控要求,且优于同等分析条件下采用手动萃取法的测试结果。

(2) 2019年上半年常州市城市饮用水水源地

6个水质监测点位石油类监测结果,均达到《GB 3838—2002》中I~III类水标准。魏村水厂上半年石油类质量浓度均值最低为0.01 mg/L,长荡湖和滆湖的上半年均值最高均为0.03 mg/L。

(3) 相对于手动萃取-红外分光光度法,自动搅拌萃取-紫外分光光度法可有效缩短1/3的单个样品的分析时间,提高了分析效率,同时减少了分析人员与有机溶剂的直接接触,降低了职业危害。

[参考文献]

- [1] 宋晓娟, 尹明明, 马玉琴, 等. 海水石油类分析的影响因素[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(4):24-27.
- [2] 李彤. 广佛珠江河网区石油类污染数值模拟研究[J]. 环境监测管理和技术, 2014, 26(5):8-11, 39.
- [3] 孙娟, 俞美香, 朱蕾, 等. 搅拌萃取 - 红外分光光度法测定污水中石油类[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(4):31-33, 46.
- [4] 王盈. 水中石油类和动植物油类测定标准的探讨[J]. 环境监测管理和技术, 2013, 25(4):61-63.
- [5] 鱼军, 姚坚. 石油类测定质量自控方法探讨[J]. 环境监测管理和技术, 2012, 24(4):56-57.
- [6] 徐珍琪, 张明, 单丹萍, 等. 紫外分光光度法测定地表水中石油类方法适用性检验研究[J]. 环境监测管理和技术, 2019, 44(8):96-99.
- [7] 杨阳, 王晶晶, 施敏芳, 等. 紫外法测定水质石油类质量控制探讨[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(s1):124-126.
- [8] 秦松. 脱水柱 - 吸附柱自动液液萃取紫外法测定水中石油类[J]. 科技创新与应用, 2019(28):108-109.