

IRAffinity-1 测定土壤中石油类含量

FTIR-032

摘要：本文参考“十二五”环境最新《土壤 石油类的测定 红外光度法》标准，利用傅里叶变换红外光谱仪对土壤样品中石油类测定标准进行了验证。该方法可以满足环境土壤中石油类物质的检测要求。

关键词：十二五环境土壤石油类傅里叶变换红外光谱仪

土壤是人类从事农业种植及其他农业生产的介质，在国民经济发展是不可缺少的重要资源。随着石油资源的大量开采以及其下游产品广泛使用，石油类对水体和土壤的污染已成为一个越来越严重的问题。

石油类是能溶解于四氯化碳而不能被硅酸镁吸附的一类有机物，其中包括正己烷、苯、多环芳烃、苯并芘、荧火剂等。石油类对人的消化系统有危害，可导致急性中毒、严重腹泻，同时还能引起手脚麻痹，头晕，昏迷，神经紊乱等症状，对人的血液、免疫系统、肺、皮肤和眼睛等也有一定的毒害作用。此外，石油类中的多环芳烃、苯并芘、荧火剂等物质对人体有致畸、致癌作用。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和土壤污染调查，保护环境，保障人体健康，规范土壤中石油类的测定方法。由环境保护部科技标准司组织制定，由鞍山市环境监测中心站起草了《中华人民共和国国家环境保护标准 < 土壤石油类的测定红外光度法 >》。本文参考“十二五”环境最新标准，对环境土壤中的石油类物质进行了测定。

原理

采用无水硫酸钠干燥新鲜的土壤样品，以四氯化碳为提取液，振荡提取土壤样品中的石油类物质，采用硅酸镁去除提取液中的动、植物油等极性化合物后，测定石油类的浓度。石油类的含量由波数分别为 2930 cm^{-1} (CH_2 基团中 C-H 键的伸缩振动)、 2960 cm^{-1} (CH_3 基团中 C-H 键的伸缩振动) 和 3030 cm^{-1} (芳香环中 C-H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度进行计算。

实验器皿及测试条件

2.1 实验仪器

岛津 IRAffinity-1, 4 cm 石英比色皿

2.2 测试条件

波长范围: $2600 \sim 3300\text{ cm}^{-1}$

分辨率: 8 cm^{-1}

扫描次数: 20

切趾函数: Happ-Genzel

实验部分

3.1 试剂配制及处理

3.1.1 无水硫酸钠: 在 550°C 温度的马弗炉中加热 2h, 转移至干燥器中冷却至室温, 装入磨口玻璃瓶中, 干燥器内保存。

3.1.2 硅酸镁: 取 MgSiO_4 于瓷蒸发皿中, 置高温炉内 500°C 加热 2 h, 在炉内冷至约 200°C 后, 转移至干燥器中冷却至室温, 装入磨口玻璃瓶中, 干燥器内保存。使用时, 称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中, 根据干燥硅酸镁的重量, 按 6% (m/m) 的比例加适量的蒸馏水, 密塞并充分振荡数分钟, 放置约 12 h 后使用。

3.1.3 正十六烷 (分析纯, $\geq 98\%$)

3.1.4 正十六烷标准贮备液 ($\rho=10\text{ g/L}$): 称取 0.25 g 正十六烷于 25mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀。

3.1.5 异辛烷 (色谱标样, 99.9%)

3.1.6 异辛烷标准贮备液 ($\rho=10\text{ g/L}$): 称取 0.25 g 异辛烷于 25 mL 容量瓶中, 用四氯化碳定容至标线, 摇匀。

3.1.7 苯 (分析纯, 大于等于 99.5%)

3.1.8 苯标准贮备液 ($\rho=40 \text{ g/L}$)：称取 1 g 异辛烷于 25 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。

3.2 校正系数测定

分别量取 0.25mL 正十六烷标准贮备液 ($\rho=10 \text{ g/L}$)、异辛烷标准贮备液 ($\rho=10 \text{ g/L}$) 和苯标准贮备液 ($\rho=40 \text{ g/L}$) 于 3 个 25 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 100 mg/L、100 mg/L 和 400 mg/L。用四氯化碳做参比溶液，使用 4 cm 比色皿，分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处的吸光度值 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度均符合公式 (1)，由此联立方程式经求解后，可分别得到相应的校正系数 X, Y, Z 和 F。

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right)$$

(1) 式中， ρ —石油类的含量，mg/L；

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} —各对应波数下测得的吸光度；

X、Y、Z—与各种 C-H 键吸光度相对应的系数；

F—脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 2930 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

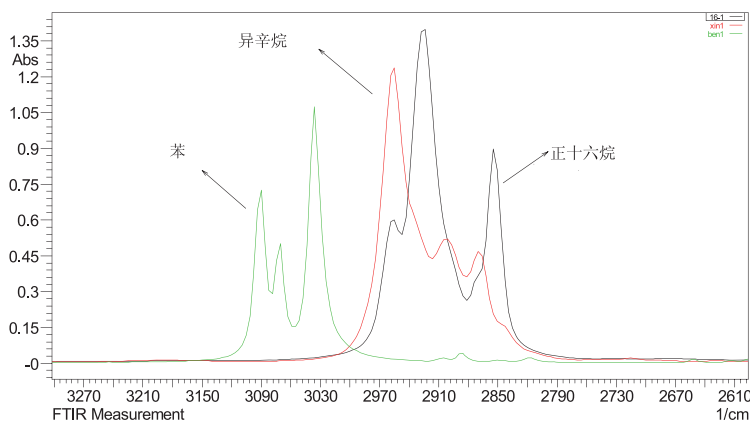


图 1 正十六烷、异辛烷和苯溶液的红外光谱重叠图

经过计算得到校正系数 X、Y、Z 和 F 分别为 52.1、61.1、595.6 和 50.2。

3.3 校正系数的检验

以 6.5:2.5:1 的体积比例移取纯的正十六烷、异辛烷和苯得到混合烃，取配制好的混合烃 100 mg 于 100 mL 容量瓶，用四氯化碳定容至标线，摇匀，得到石油类标准贮备液 ($\rho=1000 \text{ mg/L}$)。分别量取 0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 1.25 mL 浓度为 1000 mg/L 的石油类标准溶液于 25 mL 容量瓶中，用四氯化碳定容至标线，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L 和 50 mg/L。继续移取 0.5 mL 和 2.5 mL 浓度为 50 mg/L 的石油类标准溶液至 25mL 容量瓶，用四氯化碳定容至标线，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 1 mg/L 和 5 mg/L。此时共得到石油类标准溶液依次为 1 mg/L、5mg/L、10 mg/L、20 mg/L 和 40 mg/L。用四氯化碳做参比溶液，使用 4 cm 比色皿，于 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处分别测量 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 和 40 mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ，按照公式 $\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right)$ 计算测定浓度。

计算得到的浓度分别为 0.98 mg/L、5.29 mg/L、10.76 mg/L、21.63 mg/L 和 42.77 mg/L
计算值与实际值误差小于标准要求的 $\pm 10\%$ 以内，所以校正系数可用。

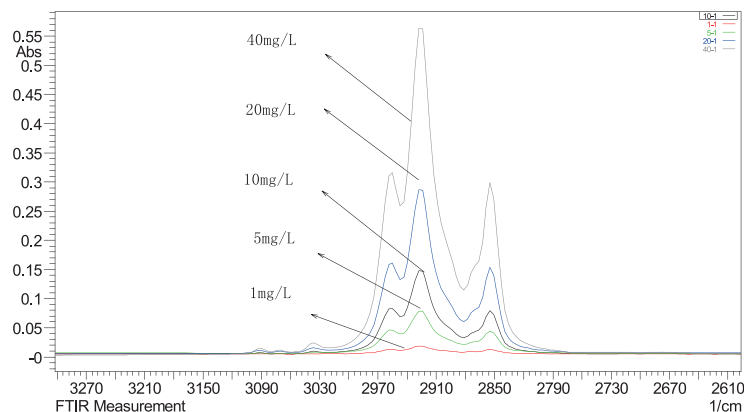


图 2 不同浓度石油标样红外谱图重叠图

3.4 样品测定

将采集好的土壤样品去除砂砾、植物根系等杂物，充分混合均匀。准确称取 10.0 g 土壤样品，根据土壤样品的含水率，加入 10~20 g 无水硫酸钠，充分混匀，放置 30 min，固化后压碎。将已干燥的土壤样品，全部转移至 100 mL 具塞锥形瓶中，加入 20 mL 四氯化碳，密封，置于振荡器中，以 200 次/min 的速度振荡、提取 30 min。静置 10 min 后，采用玻璃漏斗和玻璃纤维滤膜将溶液过滤至另一 100 mL 具塞锥形瓶中，加入 20 mL 四氯化碳，重复提取、过滤一次。合并所有滤液，用 5 mL 四氯化碳洗涤滤膜、玻璃漏斗以及土壤试样，形成提取液。并向其中加入 5.0 g 硅酸镁，置于振荡器中，以 200 次/min 的速度，振荡 30 min，用玻璃砂芯漏斗过滤至 50 mL 比色管中，并用适量的四氯化碳清洗漏斗，并稀释定容至标线，待测。

向 100 mL 具塞锥形瓶中，加入与制备试样等量的无水硫酸钠，按照试样的制备相同操作步骤进行预处理，制备空白试样。

结果与讨论

根据方程式 (1) 计算测试样品的石油类含量，本次试验样品经过处理后未检出石油类物质。

结论

使用红外光谱法测定土壤中的石油类物质，可以避免样品中特性基团的化合物的相对含量发生变化而引起测定的误差，可以满足环境中土壤检测的要求，是测定石油类物质理想的方法。