

GC 法测定土壤中石油烃类物质

GC-121

摘要: 本文利用岛津公司 GC-2010Plus 气相色谱仪, 建立了土壤中 C10~C40 的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烷基苯、烷基萘和多环芳烃等石油烃类物质的测定方法, 考察了 3 种不同区域土壤中石油烃类物质的含量。在 16~160 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内 C10~C40 偶数碳构成的组标准曲线线性关系良好, 相关系数 r 为 0.9999; 用浓度为 16 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液验证重复性, 重复进样 6 针, 峰面积重现性良好, RSD 为 0.56%。该方法可用于污染土壤中沸点为 175 $^{\circ}\text{C}$ -525 $^{\circ}\text{C}$ 石油烃类物质的定量测定。

关键词: GC-2010Plus 土壤石油烃类物质

石油烃 (Total petroleum hydrocarbon, TPH) 是环境中普遍存在的有机污染物之一。它是由碳氢化合物组成的复杂混合物, 主要由烃类组成, 目前对环境污染构成威胁的主要成分为: 烷烃 (包括直链烃、支链烃和环烃)、芳烃和多环芳烃。

在石油开采过程中, 会产生大量含油废水、有害的废泥浆, 如果处理不好就会污染周边土壤。研究表明, 土壤的严重污染会导致石油烃的某些成分在生物体中积累, 通过食物链进入动物与人体, 对哺乳动物及人类产

生致癌、致突变的作用。

国内分析监测领域普遍采用红外法测定土壤中的石油烃, 该方法既不能反映石油烃的成分信息, 也容易出现假阳性结果, 且萃取剂四氯化碳具有强致癌性。因此建立快捷实用对环境污染小的土壤中的石油烃类物质分析方法具有重要意义。

本文参考中日友好环境保护中心关于石油烃的测定方法, 采用岛津 GC-2010Plus 气相色谱仪 -FID 检测器, 建立了一种测定污染土壤中石油烃类物质含量的方法。

实验部分

1.1 仪器

GC-2010Plus 气相色谱仪

FID 检测器

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _330 $^{\circ}\text{C}$ (12 min)

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流

高压进样: 250 kPa

进样量: 1 μL

载气: 氮气

载气控制方式: 恒线速度, 36 cm/sec

检测器温度: 360 $^{\circ}\text{C}$

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

土壤样品自然阴干, 粉碎后过 80 目筛子, 称取 5 g 过筛后的样品放入研钵, 加入 3 g 硅酸镁进行研磨, 将研磨好的样品放入加速溶剂萃取 (ASE) 装置, 用正己烷 / 二氯甲烷 (体积比 1:1) 进行萃取。

1.3.2 浓缩提取液

将上述萃取液移入旋蒸瓶, 进行旋蒸, 蒸至约 2 ml。

1.3.3 净化提取液

先用 10 ml 正己烷 / 二氯甲烷 (体积比 1:4) 活化净化小柱 (含有 1 g 弗罗里硅土和 1 g 无水硫酸钠), 再用 10 ml 正己烷活化净化小柱; 然后加入浓缩液, 用 12 ml 正己烷 / 二氯甲烷 (体积比 1:4) 淋洗。

1.3.4 浓缩淋洗液

用氮吹仪浓缩上述淋洗液, 浓缩至小于 1 ml, 浓缩液用正己烷定容至 1 ml。

结果讨论

2.1 标准谱图

C10~C40 偶数正构烷烃作为标准物质, 16 种正构烷烃色谱图如图 1 所示。

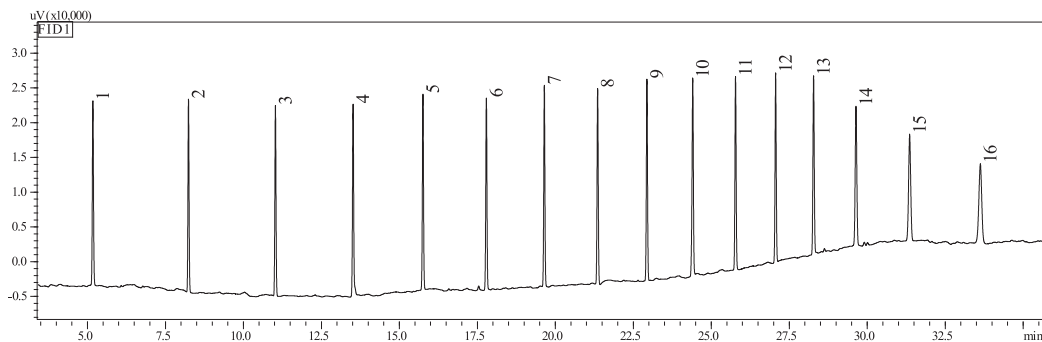


图1 标准溶液色谱图(40 $\mu\text{g/mL}$)

表1 组分保留时间、中英文名称、CAS号和沸点

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号	沸点 (°C)
1	5.174	正癸烷	n-Decane	124-18-5	175
2	8.238	正十二烷	n-Dodecane	112-40-3	216
3	11.026	正十四烷	n-Tetradecane	629-59-4	253
4	13.516	正十六烷	n-Hexadecane	544-76-3	287
5	15.755	正十八烷	n-Octadecane	593-45-3	317
6	17.788	正二十烷	n-Eicosane	112-95-8	344
7	19.647	正二十二烷	n-Docosane	629-97-0	369
8	21.356	正二十四烷	n-Tetracosane	646-31-1	391
9	22.936	正二十六烷	n-Hexacosane	630-01-3	412
10	24.405	正二十八烷	n-Octacosane	630-02-4	432
11	25.776	正三十烷	n-Triacontane	638-68-6	450
12	27.063	正三十二烷	n-Dotriacontane	544-85-4	468
13	28.280	正三十四烷	n-Tetratriacontane	14167-59-0	483
14	29.639	正三十六烷	n-Hexatriacontane	630-06-8	498
15	31.359	正三十八烷	n-Octatriacontane	7194-85-6	512
16	33.628	正四十烷	Tetracontane	4181-95-7	525

2.2 标准曲线

配制浓度为 16、40、80、160、400 $\mu\text{g/mL}$ C10~C40 偶数正构烷烃标准溶液。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 制作标准曲线。C10~C40 偶数正构烷烃的组标准曲线如下所示, 标准曲线相关系数为 0.9999。

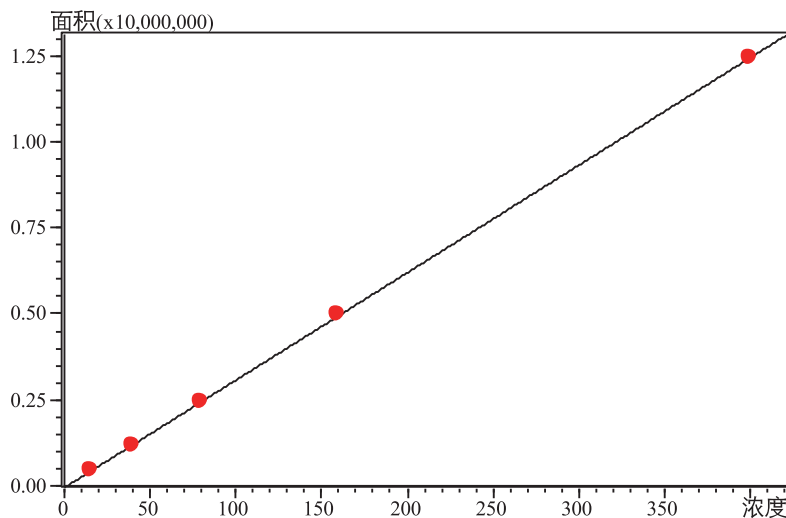


图2 C10~C40偶数正构烷烃的组标准曲线

2.3 土壤样品

测定了3种不同区域土壤样品(1号、2号和3号)中保留时间介于C10~C40的石油烃类物质,根据如下公式计算土壤样品中石油烃类物质的含量:

$$w = \frac{a \times v}{m}$$

w—土壤中石油烃类物质的质量, μg/g;

a—标准曲线计算得到的石油烃类物质的质量浓度, μg/ml;

v—土壤样品定容的体积, 1 ml;

m—称取的土壤样品质量, 5 g。

土壤样品中石油烃类物质的质量计算结果如表2所示,3个土壤样品的色谱图见图3、图4和图5。

表2 土壤样品中石油烃类物质的质量

样品编号	保留时间介于C10~C40 色谱峰数目	峰面积	曲线计算得到的质量 浓度(μg/ml)	土壤中石油烃类物质 的质量(μg/g)
1号	116	1937957	63.805	12.761
2号	103	960109	32.502	6.500
3号	120	1421220	47.263	9.453

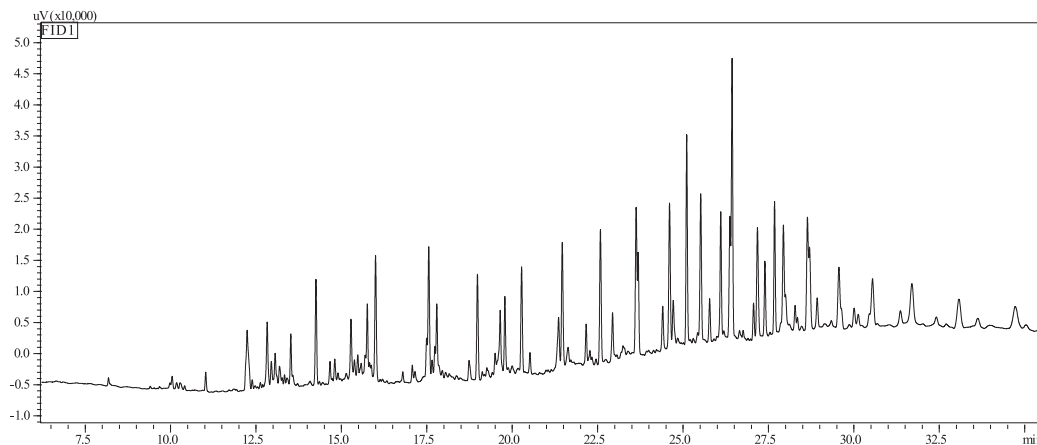


图3 1号样品色谱图

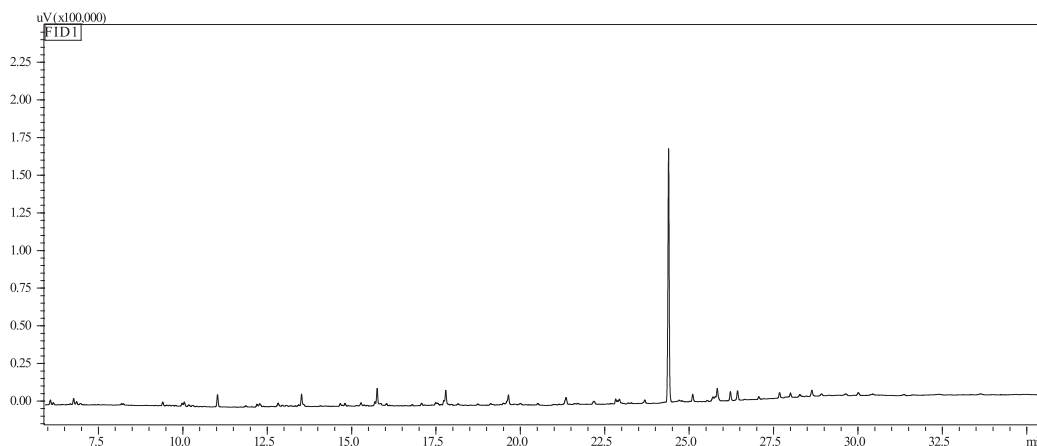


图4 2号样品色谱图

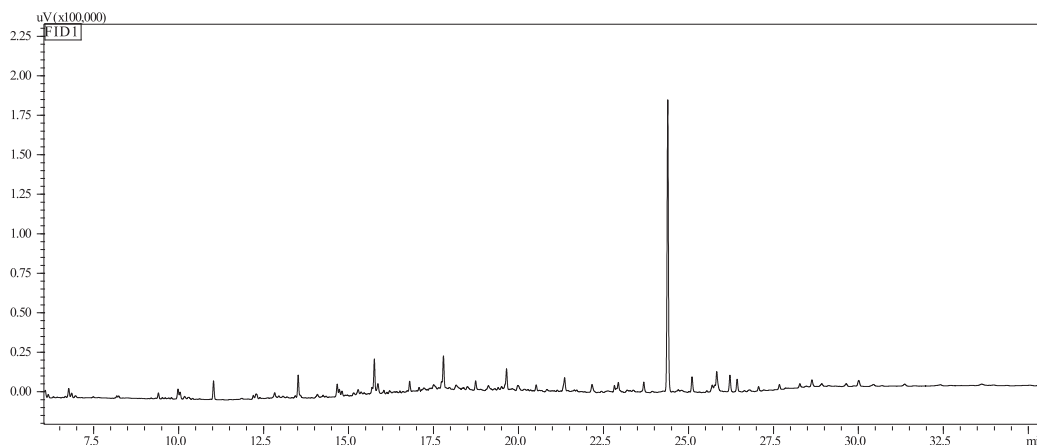


图5 3号样品色谱图

■ 结论

采用岛津公司 GC-2010Plus 气相色谱仪 -FID 检测器分析土壤中 C10~C40 的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烷基苯、烷基萘和多环芳烃等石油烃类物质，在 16~160 μ g/mL 浓度范围内 C10~C40 偶数碳构成的组标准曲线相关系数 r 为 0.9999，连续进样 6 针，峰面积重现性良好 RSD 为 0.56%。该方法适用于污染土壤中沸点为 175 $^{\circ}$ C -525 $^{\circ}$ C 石油烃类物质的定量测定。