

石油类和动植物油测定中萃取设备与脱水方法的改进

张雪容¹, 林燕春¹, 叶欣¹, 周丽娟²

(1. 广东省环境监测中心, 广东 广州 510045; 2. 广州市越秀区环境监测站, 广东 广州 510170)

摘要: 对红外分光光度法测定水质石油类和动植物油中萃取设备和脱水方法进行改进, 用采样 - 自动萃取联体装置来萃取样品, 提高该方法操作规范化程度, 解决了沙芯漏斗难清洗及交叉污染的问题; 提高了样品前处理自动化程度, 减少待测物质损失, 提高方法精密度和准确度; 减轻分析人员劳动强度, 提高了工作效率; 最大程度减少萃取过程四氯化碳对分析人员的毒害, 能更好适应当今日益繁重的监测任务。

关键词: 石油类; 改进; 采样 - 自动萃取联体装置

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1002-6002(2011) 01-0027-03

Improvement of Extraction Apparatus and Dehydration Method on Determination of Petroleum /Animal and Vegetable Oils
ZHANG Xue-rong¹, et al. (1. Guangdong Province Environmental Monitoring Centre, Guangzhou 510045, China.)

Abstract: Extraction apparatus and dehydration method of determination of petroleum/animal and vegetable oils by Infrared photometric method were improved. Samples were extracted by sampling-auto Extraction conjoined device prepared by author's patent, resulted in increasing the operation standardization level, solving the difficult cleaning of sintered filter funnel and cross-contamination problems, increasing the automation of pretreatment, decreasing the sample loss, enhancing the sensitive and accurate, lowering labor intensity and increasing efficiency, farthest lowering the toxicity of CCl₄ during extraction and suitable for heavy monitoring assignment.

Key words: Petroleum; Improvement; Sampling - Auto Extraction conjoined device

随着工业的发展和人们生活水平的提高, 油类污染成为不可忽视的环境问题。石油类和动植物油含量高低是评价水体受有机物污染程度的重要指标之一, 也是我国环境常规监测因子。

长期以来, 因受标准油品和测量条件的限制, 油类物质的监测方法众多^[1], 有重量法、紫外吸收法、非色散红外吸收法、荧光光度法、红外分光光度法等, 其中红外分光光度法 (GB/T16488 - 1996) 因其灵敏度高、不受标准油品影响, 成为国家标准方法而广为应用。

GB/T16488—1996 分析水质石油类和动植物油过程中, 样品萃取所需时间长、操作繁琐、容器清洗困难、待测物质损失大, 严重影响了监测结果的可比性和准确性。该方法大量消耗分析人员体力, 效率低; 分析人员接触四氯化碳萃取剂的机会很多, 受毒害程度高。

目前环境漏油污染事故频发, 油类分析耗时较长, 已很难适应管理部门的要求。因此, 通过改进方法提高工作效率、提高准确度, 同时保护分析人员身体健康是迫在眉睫的任务。

1 萃取设备的改进

GB/T16488—1996 法萃取过程中样品转移、

多次振荡萃取、用四氯化碳洗涤采样瓶以及反复清洗分液漏斗等步骤是造成待测物质损失大、分析人员劳动强度大和工作效率低的原因。为此, 本文采用作者研制并取得专利的采样 - 自动萃取联体装置 (专利号: ZL200820044749.6 - 2009 年) 萃取样品, 以克服上述问题。

采样 - 自动萃取联体装置由三个设计特独的部件组成, 采样瓶、萃取棒和分流器。采样瓶既可做样品瓶拿到现场采集水样, 又可在实验室作为萃取瓶。其萃取过程: 记录样品量后, 直接加试剂于采样瓶, 通过萃取棒进行全封闭自动萃取, 分流器分流萃取液。萃取后萃取棒和分流器置于通风厨内, 待四氯化碳完全挥发后再进行清洗。这样的萃取过程尤其适合通风设施不良或没配备通风设施的实验室。萃取流程见图 1。

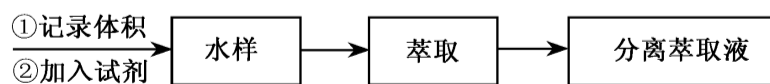


图 1 采样 - 自动萃取联体装置萃取流程

该装置的特点是省去样品转移环节, 操作简单, 解决了红外光度法萃取过程存在的问题, 提高了工作效率和准确度, 减轻了劳动强度, 减少了分析人员在萃取过程中对四氯化碳的接触机会。比

较采样-自动萃取联体装置、GB/T16488-1996 中的手动萃取装置及其改进型的射流式自动萃取装置萃取样品所需时间、人员体力消耗及四氯化碳对分析人员的危害性见表1。

表1 萃取时间、体力消耗及危害性对照

萃取方式	样品数	分析人数	萃取完成所需时间	体力消耗	CCl ₄ 危害性
手动萃取	8	1	60min	很强	大
射流式自动萃取装置	8	1	40min	强	大
采样-自动萃取联体装置	8	1	10min	弱	基本没有

2 脱水方法的改进

GB/T16488—1996 对萃取液所含水分进行脱水的方法是:将萃取液流经已放置 10mm 厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗入 50ml 比色管。该脱水方法存在以下问题:无水硫酸钠吸收水分后会变成块状体,堵塞砂芯漏斗的微孔,使过滤越来越慢;同时砂芯漏斗清洗非常困难,使以后样品测定空白偏高。清洗砂芯漏斗的方法:先用 10% 盐酸浸泡 24 小时,用水冲洗,103 烘干,再于马弗炉 450 烧 4h。这样清洗耗时耗力又耗电。为此,有人用滤纸或脱脂棉放在普通漏斗中代替砂芯漏斗^[3],但测定经滤纸和脱脂棉淋洗的四氯化碳溶液均含有很高的待测物,见图 2 和图 3。

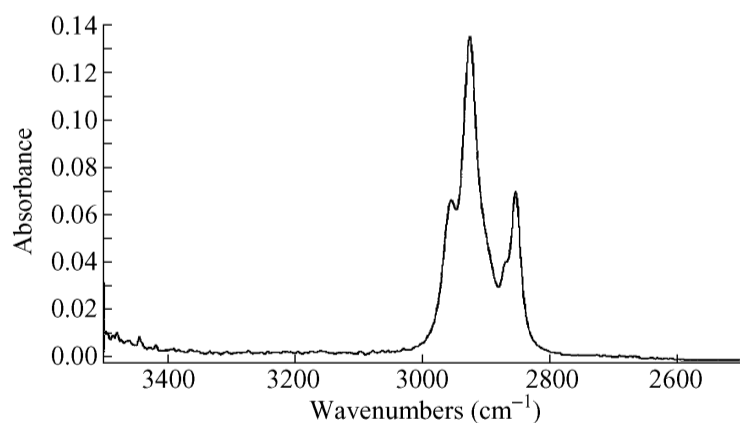


图2 滤纸过滤液分析谱图

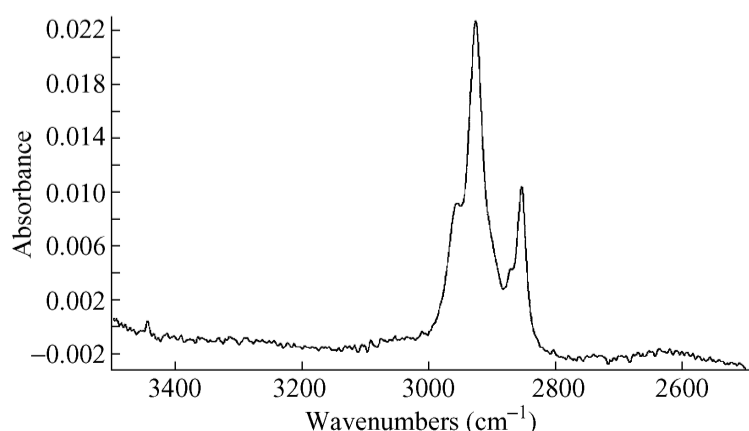


图3 脱脂棉过滤液分析谱图

替砂芯,放于玻璃六孔小漏斗中,以代替砂芯漏斗。该方法过滤萃取液速度快,不会造成堵塞;六孔小漏斗容易清洗;油类过滤棉主要成分为硅质,耐 1100 高温,易降解,如滤纸和脱脂棉一样,使用后可丢弃,减少对环境的二次污染。其处理方法:使用前于马弗炉 550 烧 4h,冷却后密封保存备用。测定经不同材质过滤的四氯化碳滤液,结果见表 2。实验表明,油类过滤棉清洁度可以达到分析要求。

表2 测定经不同材质过滤的四氯化碳 mg/L

滤纸	砂芯漏斗 (常规清洗)	脱脂棉	砂芯漏斗 (酸泡、450 烧)	油类过 滤棉
7.3	1.5	1.2	0.02	0.20
6.8	1.6	1.9	0.20	0.20
5.9	1.8	1.3	0.05	0.10
12.6	2.0	1.5	0.02	0.20
7.1	2.3	1.7	0.05	0.14
3.4	1.7	1.7	0.06	0.14
8.7	0.8	1.6	0.20	0.10
7.8	1.4	1.0	0.10	0.11
4.6	1.1	2.4	0.02	0.03
6.6	1.7	1.5	0.20	0.11

3 实验部分

3.1 主要仪器与试剂

采样-自动萃取联体装置;傅立叶红外光谱仪;红外测油仪。

四氯化碳(符合 GB/T16488—1996 中的规定);硅镁型吸附剂(60~100 目,500 烘 4 小时);无水硫酸钠(分析纯,经 400 烘 4 小时);氯化钠(分析纯);盐酸(优级纯);石油类标准溶液。

3.2 实验条件

样品加 HCl 酸化使 pH=2,加约 20g NaCl;所用玻璃容器经四氯化碳润洗三次;采用采样-自动萃取联体装置萃取,萃取液经油类过滤棉脱水;文中用水均为超纯水。

4 结果与讨论

4.1 萃取次数的优化

两组空白样品中加入 2000 μg 石油类标准溶液:一组加 40ml 四氯化碳萃取 1 次,一组加 20ml 四氯化碳萃取 2 次,合并两次萃取液,两组均定容至 50ml,测定总萃取液浓度。由图 2 所见,1 次萃取与 2 次萃取的萃取效率均在 90% 以上,两者无显著性差异,可采取 1 次萃取。

经大量实验,最终选用特制的油类过滤棉代

4.2 气体流量的选择

采样-自动萃取联体装置利用气流吹动,使四氯化碳与水样充分接触达到萃取目的。为检验气流大小是否影响萃取效率,把空白样品分成3组,每组6个,分别加入500 μg石油类标准溶液,以200、400、600L/h的气流流量进行萃取。结果表明,萃取效率均在90%以上,不同气流流量萃取对萃取效率没有明显影响,可根据水样体积调节至适量的气流使四氯化碳与水样能充分接触、混匀即可。

4.3 萃取时间的选择

采样-自动萃取联体装置萃取时间与手动萃取时间等同,为2min。

4.4 精密度和准确度

两组空白水样中分别加入500、2000 μg石油类标准溶液,加40ml四氯化碳,萃取2min,萃取1次,见表3。

实验表明,两组空白样的平均相对标准偏差为3.4%、2.9%,平均相对误差为2.4%、3.8%,采用采样-自动萃取联体装置代替GB/T16488—1996中萃取过程,其精密度、准确度均符合要求。

表3 采样-自动萃取联体装置的精密度和准确度

样品	加入量 500 μg		加入量 2000 μg	
	测得量 (μg)	回收率 (%)	测得量 (μg)	回收率 (%)
1	503	101	1869	93
2	470	94	1873	94
3	495	99	1873	94
4	525	105	1953	98
5	474	95	1893	95
6	478	96	1983	99
7	477	95	1895	95
8	479	96	1936	97
9	502	100	2052	103
10	478	96	1910	96
平均相对标准偏差 (%)	3.4		2.9	
平均相对误差 (%)	2.4		3.8	

4.5 检出限

GB/T16488—1996中试样体积为500ml,检出限为0.1 mg/L;试样体积5L时,通过富集,其检出限为0.01 mg/L。对此,已有作者^[4]提出不同的看法,5L分液漏斗实际没有,更难以萃取操作。本文萃取500ml和1000ml体积的空白试样各20个,按上述实验条件要求,加40ml CCl₄,萃取1次,萃取2min,萃取液经硅酸镁振荡吸附,用红外测油仪测定石油类,测定结果见表4。

表4 油类空白值测定结果

项目	测定结果				测定结果			
	样品量 500ml				样品量 1000ml			
测得量	0.006	0.009	0.009	0.016	0.010	0.014	0.008	0.007
	0.009	0.004	0.007	0.017	0.011	0.004	0.004	0.007
	0.012	0.012	0.010	0.018	0.014	0.014	0.008	0.012
	0.011	0.007	0.006	0.007	0.004	0.010	0.006	0.010
	0.005	0.014	0.011	0.011	0.005	0.013	0.011	0.006
标准偏差	0.004				0.003			
标准曲线	$y = 1.0978x - 0.00389$							
检出限	0.01							

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)检出限的计算方法 $D.L = k S_b / K^{[2]}$,算出500ml和1000ml试样体积的检出限均为0.01mg/L。该实验也间接说明了增加采样体积并不能降低方法的检出限^[1]。

用本文中的萃取装置分析含量较低的地下水、地表水,采集1000ml试样体积即能满足方法检出限的要求。

5 结论

在红外分光光度法(GB/T16488—1996)分析水质石油类和动植物油方法原理不变的情况下,用自制的萃取设备和改进的脱水方法简化了萃取

过程,实验精密度、准确度、检出限均满足标准方法要求,从而解决了原方法中操作烦琐,容器清洗困难,待测物质损失大;人员劳动强度大、效率低,受毒害程度高等问题,使该方法更好地适应当前日益增加的环境监测任务。

参考文献:

- [1] 齐文启. 环境监测实用技术 [M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 吉晓敏. 红外分光光度法测定石油类萃取方法的改进 [J]. 环境研究与监测, 2007, 20(2).
- [4] 齐文启等. 中国水中油类监测存在的问题与解决办法研究 [J]. 中国环境监测, 1999(4).