

海水石油类分析的影响因素

宋晓娟,尹明明,马玉琴,李海燕

(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘要:石油类是衡量海水水质的重要指标,海洋石油的首要污染源是原油泄漏,因此海水石油类的具体成分与原油成分基本一致,主要为弱极性的烷烃、环烷烃和芳香烃。在3种国标分析方法中,紫外分光光度法的应用最为广泛。采用该法分析时,建议统一选择HJ油标准作为标准溶液,透光率>90%的正己烷作为萃取剂,标准曲线斜率在斜率控制图内的上下辅助限之内;萃取过程中调节水样pH值<2,人工萃取时间>120 s,萃取后不能立即分析时,在5℃冰箱内保存不超过2周。

关键词:海水;石油类;紫外分光光度法;标准油;斜率;萃取

中图分类号:O657.32

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2016)04-0024-04

Influencing Factors on the Analysis of Marine Petroleum Oils

SONG Xiao-juan, YIN Ming-ming, MA Yu-qin, LI Hai-yan

(Lianyungang Environmental Monitoring Center, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: Petroleum oils is an important indicator of seawater quality. Its primary pollution source is oil leakage, so the specific component is similar to that of the crude oil, which includes weak polar alkanes, cycloalkanes and aromatic compounds. There are three national standard methods to determine petroleum oils concentration, and UV spectrophotometry is the most commonly used. When using this method, HJ oil is suggested as the standard solution and n-hexane as the extraction reagent. Transmittance of the n-hexane must be larger than 90%. In the slope control chart, the slope must be controlled within its auxiliary limits. Before extraction, marine samples must be adjust pH < 2, and the artificial extraction time must be more than 120 s. The extracted liquid must be stored in the refrigerator at 5 °C for no more than two weeks if it cannot be analyzed immediately.

Key words: Sea water; Petroleum oils; Ultraviolet spectrophotometry; Standard oil; Slope; Extraction

石油是支撑全球经济的重要能源。海洋作为石油开采、加工与运输的重要场所,其石油污染越来越严重。根据海洋环境质量公报,2014年我国一类、二类的海域中,石油类超标的面积已达1.4万 km²[1]。石油进入海洋后,会阻断O₂、CO₂等气体的交换,影响植物的光合作用,自身降解又会消耗水中的溶解氧,使海水缺氧;同时,石油中所含的多环芳烃具有明显的生物毒性,会引发难以评估的慢性生态学危害[2]。

目前,石油类已被我国列为海水水质监测的常规指标,并规定了标准的分析方法:《海洋监测规范第4部分:海水分析》(GB 17378.4—2007)[3]。但在应用该方法进行海水中石油类的分析时,由于各种原因,常遇到分析结果出现偏差的情况。赵玉华等[4]就对该标准方法中可能引起分析偏差的因素进行了探讨,并提出修改建议。为了保证海洋中

石油类分析标准方法分析结果的可靠性,现有必要准确理解海水石油类的概念,并对方法中可能的影响因素进行详细阐述。

1 海水石油类的概念

《GB 17378.4—2007》中并未明确给出石油类的定义。《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637—2012)规定石油类为能够被四氯化碳萃取且不被硅酸镁吸附,在波数2 930,2 960和3 030 cm⁻¹全部或部分谱带处有特征吸收的物质[5]。《水和废水监测分析方法》(第四版)规定石油类为在规定条件下能被特定溶剂萃取,并且不挥发、最终被测量到的所有物质[6]。

收稿日期:2016-01-19;修订日期:2016-03-04

作者简介:宋晓娟(1984—),女,工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

根据以上定义,可推知紫外分光光度法中石油类可定义为:能够被正己烷萃取,且在225 nm处有特征吸收的所有物质。

以上定义并未指明石油类的具体组成,可根据其污染源推断其具体成分。突发性漏油事故是导致海水石油类污染的主要元凶^[7]。溢油事故排放的主要是原油,故海水石油类污染的主要成分可认为是原油。

原油的主要成分是石油烃,约占总量的95%~99%,此外还有少量的非烃类物质。石油烃主要包括烷烃、环烷烃和芳香烃,其中芳香烃的比重相对较低,约占总量的6%~30%^[4]。由此推知,海水中的石油类物质即是一些弱极性的烃类,分析方法《GB 17378.4—2007》中未涉及动植物油等极性组分的测定^[3]也间接证明了这一点。

2 海水石油类的分析方法

2.1 海水石油类的标准分析方法及其利弊分析

《GB 17378.4—2007》中规定了3种海水石油类的分析方法:重量法、荧光分光光度法和紫外分光光度法^[3]。目前,紫外分光光度法应用最多。

重量法不受油品种限制,无须标准样品即可直接测量,但操作繁杂,耗时长,灵敏度低,只适于分析污染较重的海水(含石油类10 mg/L以上)^[6]。

荧光分光光度法的灵敏度最高,但测定范围较窄,只适合分析海水中的痕量油,且该法的分析对象主要是芳香烃,烷烃结构稳定,不易激发产生荧光,因而会出现代表性不足、可比性差等问题^[4]。

紫外分光光度法的灵敏度不及荧光分光光度法,如文献^[8]中给出紫外分光光度法的检出限为0.050 mg/L,荧光分光光度法则为0.006 5 mg/L。但该法测定范围较宽,适用范围最广,为多数检测机构所采纳^[9]。紫外分光光度法的检测波长为225 nm,而烷烃和环烷烃等饱和烃在200~400 nm波长处无吸收,因此紫外分光光度法分析的主要组分是芳香烃,代表性不足。

《HJ 637—2012》中分析石油类的红外分光光度法所选用的3个吸收波数全面考虑了石油中的3种主要成分:烷烃、环烷烃和芳香烃,代表性强。因此,赵玉华等^[4]就建议将海水石油类的国标方法更改为红外分光光度法,避免分析结果以偏概全。虽然《HJ 637—2012》法分析海水样品,也能得到较好的回收率^[4],但其用于低浓度海水样品测

定的适用性还未确定,且该法使用的萃取剂四氯化碳毒性较强,存在破坏臭氧层等风险。因此,建议使用紫外分光光度法进行海水中石油类的分析。

2.2 紫外分光光度法标准油的选择

标准溶液的选择直接影响定量的准确性。标准溶液应尽可能接近真实油品,尤其是其中对吸光度起主要作用的芳香烃,这样以芳香烃含量来推断整个石油类的浓度,才不会出现以偏概全的问题。

测定石油类指标时在标准物质的选用上比较混乱,尚无统一的标准:目前,多数检测机构均使用海洋环境监测石油的标准物质(简称HJ油标准)作为标准,HJ油标准由20号重柴油和润滑油配制而成,其具体成分如图1所示。

图1中比较明显的大峰都属于烷烃,而芳烃的峰面积则明显较小,表明真实油品以烷烃为主的特征。文献^[3,9]用正十六烷/异辛烷/苯按65:25:10比例配制成的混合烃作为标准,但该标液适用于红外分光光度法,不适用于紫外分光光度法。

紫外分光光度法的吸光度虽然主要由芳烃贡献,但不能直接将标液更换为芳烃,因为芳烃比重与真实油品不符而且所选芳烃与真实油品中芳烃的吸收波长也可能存在差异。因此,为了避免应用不同标准溶液而使得到的监测数据之间缺乏可比性,建议采用紫外分光光度法分析海水中的石油类时统一使用HJ油标准作为标液。

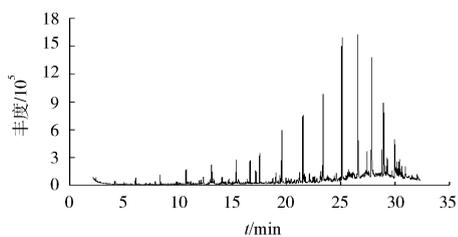


图1 HJ油标准的气相色谱-质谱图

2.3 紫外分光光度法萃取剂的选择

海水石油类主要由弱极性烃类物质构成,据相似相溶原理,可选择四氯化碳、正己烷、石油醚、环己烷等非极性萃取剂。

由于四氯化碳可能发生紫外光解,会影响含卤代烃废水紫外分光光度法测定的结果。紫外分光光度法的萃取剂可以用石油醚、正己烷或环己烷,这些物质在紫外区均无吸收。为方便和标准限值比较及在不同单位间进行比对,建议统一使用文献

[3]中规定的正己烷作萃取剂。

《GB 17378.4—2007》中规定正己烷在使用前要先测量透光率,以水为参比,波长 225 nm 处,透光率 >90 % 方可使用,否则要做脱芳烃处理。

如表 1 所示,对 8 家单位生产的 9 种正己烷的透光率进行测定,只有 2 种进口正己烷满足透光率要求,可直接使用;国产正己烷经蒸馏提纯或过活性炭层析柱进行脱芳烃处理,即可满足要求,无须进行硫酸清洗;若透光率 <70 %,则必须先清洗,再进一步提纯。

表 1 正己烷透光率

生产单位	级别	含量 /%	透光率 /%	结论
南京海悦化工有限公司	分析纯	96.0	73.6	不符合
南京康满林化工实业有限公司	分析纯	95.0	79.3	不符合
天津市光复精细化工研究所	分析纯	无	73.0	不符合
天津市光复精细化工研究所	色谱纯	>95.0	87.4	不符合
北京化学试剂公司	色谱纯	>98.0	85.4	不符合
南京化学试剂有限公司	色谱纯	>99.0	87.6	不符合
天津市元立化工有限公司	色谱纯	>99.0	77.0	不符合
DIKMA TECHNOLOGIES INC.	色谱纯	>95.0	92.1	符合
美国天地有限公司(TEDIA)	色谱纯	>95.0	93.5	符合

2.4 紫外分光光度法标准曲线参数

HJ 油标准(100 000 mg/L),使用前恒温至(20 ±1)℃,充分摇匀后,用正己烷(TEDIA)配制成质量浓度为 0,500,1 000,1 500,2 000,2 500 mg/L 的石油标准溶液系列,在 225 nm 处测定吸光度,得到标准曲线 $y = ax + b$ 及相关参数结果见表 2。

根据文献[6],分光光度法一般要求标线截距 $|b| < 0.005$,相关系数 $|r| > 0.999 0$,而斜率则没有明确的数值要求。

由表 2 可见,斜率(a)为 0.018 0 ~ 0.027 0,采用质控图方法对以上数据分析(见图 2),得到斜率的上下控制限、警戒限和辅助限分别为 $0.021 3 \pm 0.002 8$, $0.021 3 \pm 0.005 6$ 和 $0.021 3 \pm 0.008 4$,上下辅助限之内表示测定结果的可接受域。故采用紫外分光光度法测定海水中的石油类时,实验室内校准曲线斜率应控制在 $0.021 3 \pm 0.008 4$,该结果与文献[9](上下辅助限为 0.021 ± 0.007)基本一致。因此,紫外分光光度法标线的斜率相对稳定,各实验室可绘制各自的斜率控制图,若标准曲线斜率超出上下辅助限,则应查明原因,重新绘制。

表 2 紫外分光光度法斜率、截距及相关系数测定结果

序号	斜率 a	截距 b	相关系数 r
1	0.018 6	-0.001 8	0.999 8
2	0.018 3	-0.002 0	0.999 6
3	0.024 0	+0.003 9	0.999 8
4	0.024 0	+0.004 2	0.999 8
5	0.023 4	+0.003 8	0.999 6
6	0.023 8	+0.004 0	0.999 7
7	0.023 9	+0.003 7	0.999 7
8	0.027 0	-0.004 6	0.999 4
9	0.022 5	-0.001 9	1.000 0
10	0.022 3	-0.001 1	1.000 0
11	0.022 6	-0.003 4	0.999 7
12	0.018 3	-0.002 1	0.999 4
13	0.022 3	-0.003 9	0.999 7
14	0.022 4	-0.003 3	0.999 4
15	0.022 7	-0.001 7	0.999 9
16	0.018 2	-0.002 0	0.999 6
17	0.018 3	-0.001 5	0.999 6
18	0.018 0	-0.001 3	0.999 3
19	0.018 0	-0.001 7	0.999 5
20	0.018 0	-0.001 3	0.999 3
平均值	0.021 3		
SD	0.002 8		

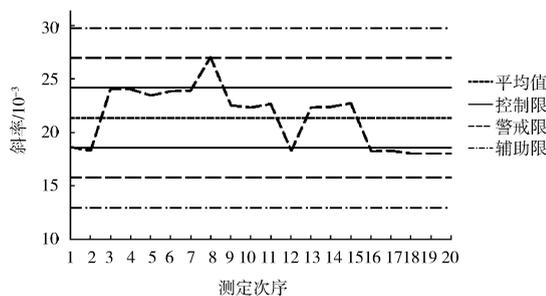


图 2 紫外分光光度法标准曲线斜率控制图

2.5 紫外分光光度法分析海水石油类的萃取过程

2.5.1 器皿清洗

分液漏斗在活塞不涂凡士林的情况下无泄漏痕迹,不与其他漏斗混用活塞。萃取之前用自来水冲洗干净,并用正己烷反复荡洗,避免塑料、橡皮等材料的干扰,测定时保证比色皿擦拭干净。

2.5.2 水样 pH 值

海水石油类萃取要在酸性条件下进行。不同 pH 值对石油类回收率影响的研究显示,碱性和中性条件的萃取效率远小于酸性条件的萃取效率,随着酸性增强,萃取效率逐渐升高,待 pH 值 <2 时,回收率基本保持不变,并达到最高(见表 3)。

表3 水样 pH 值对海水石油类回收率的影响

pH 值	测定值/(mg·L ⁻¹)		加标量 /(mg·L ⁻¹)	回收 率/%
	加标前	加标后		
0.5	0.021	0.114	0.1	93.0
1.0	0.016	0.110	0.1	94.0
1.5	0.028	0.125	0.1	97.0
2.0	0.032	0.128	0.1	96.0
3.0	0.026	0.107	0.1	81.0
5.0	0.022	0.088	0.1	66.0
7.0	0.027	0.089	0.1	62.0
9.0	0.034	0.076	0.1	42.0

2.5.3 萃取方式和萃取时间

海水石油类要求采样后 4 h 之内萃取,由于海上采样点离实验室较远,一般都在采样船上采样之后立即萃取,很难实现仪器操作,因而需要采用人工萃取方式,且萃取时间至少要达到 120 s(见表 4),才能保证萃取完全。

表4 人工萃取时间对海水石油类回收率的影响

萃取时 间/s	测定值/(mg·L ⁻¹)		加标量 /(mg·L ⁻¹)	回收 率/%
	加标前	加标后		
20	0.023	0.052	0.1	29.0
40	0.016	0.047	0.1	31.0
60	0.034	0.081	0.1	47.0
80	0.029	0.095	0.1	66.0
100	0.026	0.102	0.1	76.0
120	0.031	0.127	0.1	96.0
140	0.035	0.125	0.1	90.0
160	0.028	0.121	0.1	93.0
180	0.022	0.126	0.1	104.0
200	0.024	0.121	0.1	97.0

2.5.4 萃取液的保存

根据《GB 17378.4—2007》的规定^[3],萃取液可避光贮存于 5℃ 冰箱内,有效期为 20 d。但正己烷沸点较低(69℃),易挥发,油类物质也可能随着正己烷的挥发而损失,保存时间越长,萃取液发生变化的可能越大。现将吸光度为 0.460 的萃取液按照标准所述条件进行保存,并每隔 3 d 测定一次吸光度,结果见表 5。由表 5 可见,随着保存时间的延长,萃取液中石油类的浓度会不断上升,说明保存期间还是以溶剂正己烷的挥发为主。总体而言,浓度上升并不显著,保存 18 d 时,浓度增高了 10%,尚在平行样测定的相对偏差要求范围内。因此,萃取结束最好立即进行分析,倘若无法立即分析,建议在两周之内分析完毕。

表5 萃取液保存时间对石油类浓度的影响

保存时 间/d	吸光度	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	浓度变化 率 ^① /%
0	0.460	20.5	—
3	0.476	21.2	3.5
6	0.484	21.6	5.2
9	0.487	21.7	5.8
12	0.492	22.0	6.9
15	0.499	22.3	8.4
18	0.506	22.6	10.0
21	0.519	23.2	12.8

①浓度变化率=(第 n 天浓度-初始浓度)/初始浓度×100%

3 结语

海水石油类的成分与原油成分基本一致,主要为烷烃、环烷烃、芳香烃等弱极性烃类物质。由于紫外分光光度法适用范围最广,是海水石油类分析应用最广的方法,因此建议采用该法进行海水石油类的检测。为避免应用不同标准溶液而使监测数据之间缺乏可比性,统一使用 HJ 油标准作为标液,萃取溶剂统一选用正己烷,且正己烷的透光率 >90%;各实验室应各自绘制斜率控制图,确保斜率落在上下辅助限之内;萃取时器皿要清洗干净,调节水样 pH 值 <2,人工萃取时间 >120 s;萃取后不能立即分析时,在 5℃ 冰箱内保存不超过 2 周。

[参考文献]

- [1] 国家海洋局. 2014 年中国海洋环境质量公报[R/OL]. (2015-03-16). http://www.coi.gov.cn/gongbao/huanjing/201503/t20150316_32222.html.
- [2] 方曦,杨文. 海洋石油污染研究现状及防治[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(9): 78-80.
- [3] 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. 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.
- [4] 赵玉华,关杰. 海水中石油类国标分析方法存在的问题及改进建议[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2012, 22(6): 8-10.
- [5] 环境保护部. 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法:HJ 637—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2012.
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 李永忠. 原油泄漏对涠洲湾海域水质污染影响分析[J]. 中国环境监测, 1997, 13(6): 43-46.
- [8] 环境保护部. 近岸海域环境监测规范:HJ 442—2008[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2009.
- [9] 王琳,王岚云,郭晶晶. 紫外光度法测定海水石油类质控指标研究[J]. 中国环境监测, 2014, 30(6): 27-31.