

溶剂萃取荧光分光光度法 测定海水中微量油

王静芳

(国家海洋局海洋环境保护研究所)

王家骧

(大连水产学院)

杜广玉 李丽娟

(大连市环境监测中心站)

提 要

本报告对溶剂萃取海水中微量油的荧光分光光度法进行了系统研究。

作者总结了两种测油溶剂体系、环己烷、正己烷、石油醚和二氯甲烷—正己烷、四氯化碳—正己烷、氟里昂—环己烷六种方法。系统考察了各法的精密度、回收率、检出限等,并实测了海水样品。其中正己烷、石油醚、氟里昂—环己烷法用于海水检测是作者提出的。而且还考察了四氯化碳、二氯甲烷、氟里昂对荧光熄灭的影响。提出了环己烷、石油醚、氟里昂—环己烷法更实用可行。

关键词: 溶剂萃取, 方法, 体系, 精密度, 回收率, 检出限和荧光熄灭。

海洋环境中的石油污染是世界各国科学家普遍关注的问题。因此,探讨海水中石油污染的监测分析方法和技术已受到重视。

用荧光技术研究海水中微量油的监测分析方法已从两个方面进行,一方面是水相直接分析^[1,2],处于实验室内研究阶段,尚未查到实际应用的报导。另一方面是较广泛采用的溶剂萃取步骤,测定海水中微量油的荧光法^[3,4,5,6,7,8]。国外常采用二氯甲烷—正己烷,四氯化碳—正己烷萃取法。而我们提出了正己烷、石油醚、氟里昂—环己烷方法。并把比重小于水的环己烷(1)、正己烷(2)、石油醚(3)法列为第一溶剂萃取体系,比重大于水的二氯甲烷、四氯化碳、氟里昂构成二氯甲烷—正己烷(4)、四氯化碳—正己烷(5)、氟里昂—环己烷法(6)列为第二溶剂萃取体系,计六种方法。系统地研究了这六种分析方法,考察了各实验参数,给出了完整地监测海水中油的荧光分析方法,并提出环己烷、石油醚、氟里昂—环己烷三种方法有实用价值。

一、实验部分

(一) 仪器设备与试剂

1. 仪器设备

RF—502和RF—520荧光分光光度计(日本岛津) 真空干燥箱, K.D 浓缩器, 玻璃层析

柱等。

2. 试剂

空白海水：环己烷萃取后，放置过夜。或远离海边未受污染的清洁海水。

氟里昂F113(1,1,2-三氟, 1,2,2-三氯乙烷)：工业纯，经65℃水浴蒸馏⁽⁸⁾。

环己烷、正己烷、石油醚(60~90℃)、二氯甲烷、四氯化碳：分析纯，活性炭层析法纯化⁽⁸⁾。

盐酸：优级纯，使用时配成1+1。

大庆原油、胜利原油、20号重柴油。

(二) 实验方法

1. 标准曲线及海水中加入标准油测定程序

(1) 油标准液

贮备液：称取各标准油0.1000g，分别以环己烷，正己烷，石油醚溶解，并以相应的溶剂稀释至100ml，各液浓度均为1g/l。

标准液：取贮备液10ml稀释至100ml，浓度为100mg/l。

(2) 标准曲线

分别移取标准液0.00, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 1.00ml于六个10ml容量瓶中，依据环己烷，正己烷，石油醚不同的溶剂要求稀释至刻度线，混匀。此时浓度分别为1ml含油0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0μg。

曲线各油从低浓度向高浓度依次移入1厘米石英皿中，310nm波长激发，10nm激发和发射狭缝，测定365nm峰位的相对荧光强度。

(3) 海水中加入标准油测定程序

取空白海水500ml于500ml分液漏斗中，并加入1+1盐酸2.5ml(pH4以下)。分别准确加入标准油0.00, 0.10, 0.50, 1.00ml(各取两个平行样)，混匀后加入第一溶剂体系三种溶剂或第二溶剂体系的三种萃取剂各10ml，盖紧塞子，振荡200次(注意放气!)静置分层后，缓慢仔细放出下层海水或下层溶剂，两次萃取，合并溶剂。前者即可测定。后者需将四氯化碳，二氯甲烷，氟里昂蒸发至干，再分别用正己烷或环己烷溶解(定容为10ml)测定。测定条件同标准曲线。

2. 几种溶剂对荧光的熄灭影响

将第二溶剂萃取体系中的三种萃取剂：二氯甲烷，四氯化碳，氟里昂，分别用环己烷，正己烷，石油醚配成10%(V/V)的混合液，其它按标准曲线操作方法，加入各浓度标准大庆原油，进行荧光测定，考察各曲线斜率变化规律。

(三) 实验结果

下面以大庆原油为基准，介绍上述各法的实验结果。

1. 三种溶剂的标准曲线

六种溶剂萃取方法实际涉及三条标准曲线列于表1绘成图1。

表 1 三种溶剂中的大庆原油标准曲线

溶剂	环己烷	正己烷	石油醚
加入大庆原油量 ($\mu\text{g}/10\text{ml}$)	以相对荧光强度表示		
0	0.0	0.0	0.0
10	9.2	5.7	7.0
30	24.4	17.6	21.4
50	41.6	31.1	39.4
70	58.4	44.3	53.4
100	85.6	60.6	78.2

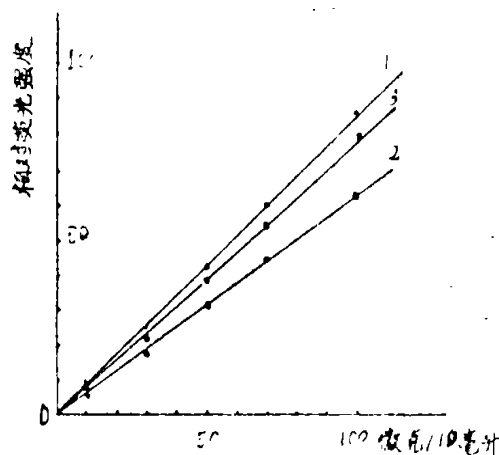


图 1 标准曲线图

1. 大庆原油—环己烷 2. 大庆原油—正己烷
3. 大庆原油—石油醚

2. 精密度

向500ml空白海水中, 分别加入10, 50, 100 μg 标准大庆原油, 按海水中加入标准油测定程序, 测定12次, 列出六种溶剂萃取方法的精密度(见表2)。

表 2 六种溶剂萃取方法的精密度

溶剂方法	加入油量 (μg)	平均值 \bar{x} (μg)	标准差 S	变异系数 CV%
1	10	9.9	0.7	7.0
	50	48.4	1.2	2.4
	100	95.0	1.8	1.9
2	10	8.6	0.9	10.7
	50	46.0	1.4	3.1
	100	92.3	3.0	3.3
3	10	10.3	1.0	10.0
	50	48.1	2.3	4.8
	100	93.5	2.1	2.2
4	10	9.2	1.5	16.4
	50	47.8	1.2	2.5
	100	96.0	3.9	4.0
5	10	9.5	1.5	15.6
	50	40.7	1.9	4.6
	100	68.0	9.7	14.3
6	10	9.7	0.4	4.2
	50	47.8	2.3	4.8
	100	96.0	4.6	4.8

3. 检出限

测定12次空白值, 求得标准差的3倍对应的浓度⁽⁹⁾列于表3。

表 3 六种溶剂萃取方法的检出限

溶剂方法	1	2	3	4	5	6
检出下限 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	1.5	2.5	2.0	2.5	2.5	0.5

4. 回收率

各溶剂萃取方法, 按海水中加入标准油测定程序, 测得12次的平均回收率(见表4)。

表 4 六种溶剂萃取方法的回收率

溶剂方法	1	2	3	4	5	6
内加	回收率					
大庆原油 (μg)	10	103.0	86.7	103.0	99.0	95.0
	50	96.8	92.0	96.2	95.1	81.3
	100	95.0	92.3	93.5	95.6	68.0
胜利原油 (μg)	10	92.0	97.5	90.9	—	65.0
	50	93.6	98.0	95.3	—	65.3
	100	97.7	93.1	94.4	—	71.6
20号重油 (μg)	10	92.9	85.7	103.7	—	85.7
	50	103.0	95.6	92.5	—	83.8
	100	94.7	90.0	93.8	—	84.9

5. 方差分析

测验各溶剂萃取方法均数相差的显著性,用方差分析(F检验)(9)。

检验六种溶剂萃取方法时:

查F表 $F_{0.01} = 3.7$ $F_{0.05} = 2.53$, 计算 $10\mu\text{g}$ 油时 $F = 1.88$, $50\mu\text{g}$ 时 $F = 16.97$, $100\mu\text{g}$ 时 $F = 29.18$ 。前者为一致性结果,后两者差异特别显著。其原因是由第5法数据不佳引起,去掉这组数据作F检验:

查F表 $F_{0.01} = 4.18$ $F_{0.05} = 2.76$ 。计算 $50\mu\text{g}$ 油时 $F = 1.73$, $100\mu\text{g}$ 时 $F = 1.53$ 。从而得出可用性一致的结果。

6. 实际海水测定

我们用前述各法测定了实际海水的含油量,及实际海水中加入 $100\mu\text{g/l}$ 标准油的回收率(见表5,按实际海水含油量平均值 $9.8\mu\text{g/l}$,计算标准油的回收率)。

表5 实际海水测定结果

溶剂方法	海水含量 ($\mu\text{g/l}$)	海水中的标准油的回收率 (%)
1	10.2	100.2
2	9.8	92.3
3	10.0	94.5
4	9.2	82.5
5	9.4	92.9
6	10.4	100.3

7. 荧光熄灭影响

第二溶剂体系三种萃取剂:二氯甲烷,四氯化碳,氟里昂对三种溶剂环己烷,正己烷,石油醚中大庆原油荧光标准曲线熄灭影响,曲线斜率有不同程度的降

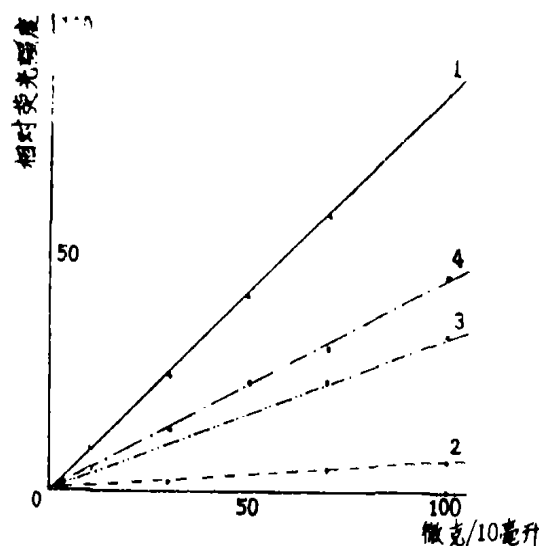


图3 四氯化碳(2),二氯甲烷(3),氟里昂(4)对大庆原油—环己烷(1)标准曲线的熄灭影响

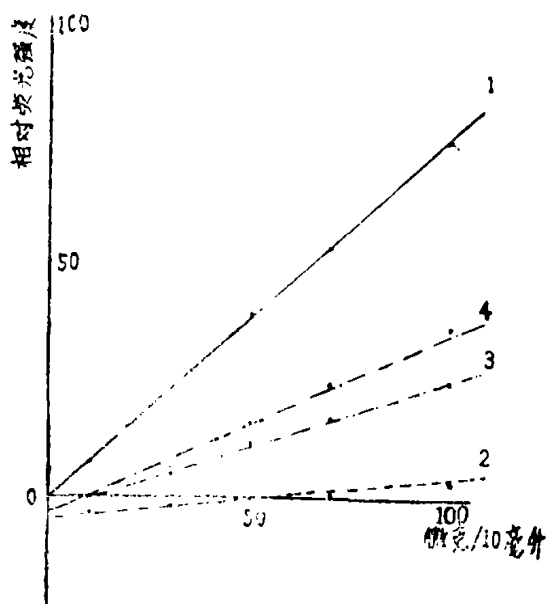


图2 四氯化碳(2),二氯甲烷(3),氟里昂(4)对大庆原油—正己烷(1)标准曲线的熄灭影响

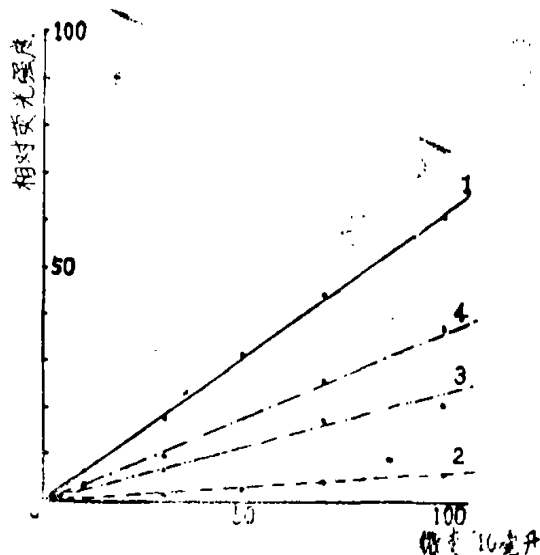


图4 四氯化碳(2),二氯甲烷(3),氟里昂(4)对大庆原油—石油醚(1)标准曲线的熄灭影响

低影响顺序为四氯化碳>二氯甲烷>氟里昂。

二 讨 论

1. 四氯化碳, 三氯甲烷, 氟里昂三种萃取剂均有荧光熄灭作用, 因此构成这三种溶剂萃取体系的操作程序中, 对上述溶剂必须蒸除。

若水浴条件下蒸除, 易损失。用室温真空蒸发程序, 可大有改善。

2. 第 4 溶剂萃取方法中四氯化碳的蒸除, 因沸点高, 水浴或室温真空蒸发均需花费相当长时间。

又因四氯化碳毒性大, 正己烷价格昂贵, 影响该法的应用。

3. 第 5 溶剂萃取方法中二氯甲烷, 溶解度大, 沸点低, 蒸气压高, 蒸除及萃取过程极易损失, 致使回收率偏低。

4. 虽然六种方法均可使用, 但从上述数据及讨论看出, 1、3和6法简便实用。

结 语

六种溶剂萃取方法中环己烷(1), 石油醚(2), 氟里昂—环己烷(3)法可推广使用。

500ml 海水中加入 50 μ g 大庆原油时, 变异系数在 2.4~4.8% 之间, 回收率在 92—97% 之间, 方法检出限为 0.5—2.5 μ g/l。上述三种方法操作简单, 精密度, 准确度均好。

参 考 文 献

1. Arne Møller Naley, Analysis of Phenols in Sea Water by Fluorometry: Direct Analysis of the Water Phase, Bull Environ Contam Toxicol 31 494—500 1983.
2. K. ØSTGAARD and A. JENSEN. Evaluation of Direct Fluorescence Spectroscopy for Monitoring Aqueous Petroleum Solutions, Intern J. Environ. Anal chem. 14 55—72 1983
3. P. D. Keizer and D. C. Gordon, Detection of Trace Amounts of Oil in Sea Water by Fluorescence Spectroscopy, J Fish Research Board Canada, 30(8) 1038 1973
4. IGOSS. Guide to Operational Procedures for the IGOSS Pilot Project on Marine Pollution (Petroleum) Monitoring, IOC/WMO Manuals and Guides. (7) UNESCO. 1976
5. Standard Method for Comparison of Water-borne Petroleum Oils by Fluorescence Analysis, ASTM. Designation. D 3650—78
6. 荧光分光光度法, 海洋污染调查暂行规范, 120 1979
7. 黄贤智, 水中油分的荧光法测定, 光学与光谱技术, (1) 918—924 1981
8. 苏先功, 王静芳等, 荧光分光光度法测定海水中的微量油, 海洋环境科学, 2(4) 83—95 1983.
9. 徐幼云, 水质分析质量控制讲义

The Determination of a Small Amounts of Petroleum Oil in Sea Water Using Solvent Extracts by Fluorescence Spectroscopy

Wang Jingfang

Wang Jiexiang

Du Guangyu

Li Lijuan

Abstract

In the paper, some methods have been studied systematically using solvent extracts by fluorescence spectroscopy for determining a small amounts of petroleum oil in sea water.

The six kinds of methods of solvent extracts in two large systems have been summed up by the writers. They are cyclohexane, n-hexane, petroleum ether, dichloromethane-n-hexane, carbon tetrachloride-n-hexane and freon-cyclohexane. The precisions, recoveries of all kinds of methods and the detected limit have been examined. The samples of sea water were detected in practice. The methods of n-hexane, petroleum ether and freon-cyclohexane among them were proposed by the authors. The influence of carbon tetrachloride, dichloromethane and freon on fluorescence quench was also examined. The paper shows the methods of cyclohexane, petroleum ether and freon-cyclohexane can be in common use.

Key Words, solvent extracts, methods, systems, precisions, recoveries, detected limit and fluorescence quench.