

赵江华, 王鹏, 黎卫亮, 等. 复垦土地样品中石油类物质加速溶剂萃取 - 荧光分光光度法分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 375 - 383.

ZHAO Jiang - hua, WANG Peng, LI Wei - liang, et al. Determination of the Petroleum Substances in Samples of Reclaimed Land by Fluorescence Spectrophotometry with Accelerated Solvent Extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 375 - 383.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202011200150】

# 复垦土地样品中石油类物质加速溶剂萃取 - 荧光分光光度法分析方法研究

赵江华, 王鹏, 黎卫亮, 李忠煜\*

(中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 作为土地环境质量的一项重要指标, 石油类物质含量决定了土地的用途。对于复垦土地样品, 在一定程度上反映了污染土地的复垦、治理效果。土壤样中的石油类物质测定方法主要有气相色谱法、红外分光光度法、紫外光谱法等。气相色谱法主要应用于测定样品中的饱和烷烃; 红外分光光度法通过测定不同波数下的特征吸收值来表征样品中石油类物质, 但采用四氯乙烯为溶剂, 试剂环境危害大, 前处理效率低, 检出限高。本文针对复垦土地样品中石油类物质含量不高, 组分多为难挥发且结构复杂、基质干扰大的特点, 采用正己烷为溶剂、加速溶剂萃取(ASE)前处理, 荧光分光光度计测定样品中的石油类物质。以海洋环境监测石油标准物质为标准样品配制工作曲线, 线性相关系数  $r^2 = 0.9997$ ; 方法检出限为 0.40mg/kg, 检测下限为 1.60mg/kg; 实际样品方法精密密度为 1.10% ~ 8.76%; 基质加标回收率为 89.0% ~ 95.7%; 检测实际样品的结果与现行有效的 HJ 1051—2019 红外分光光度法基本一致, 高含量样品的测定结果高于红外法。本方法所用溶剂正己烷的毒性小于四氯乙烯, 前处理方法 ASE 的自动化程度高, 萃取效率高, 精密密度提高 11.5% ~ 67.3%。对于石油类组分结构相对复杂、难提取的样品, 本方法检出限低于红外法(4mg/kg)。

**关键词:** 复垦土地; 石油类物质; 加速溶剂萃取; 荧光分光光度法; 正己烷

**要点:**

- (1) 正己烷作为萃取溶剂, 毒性小, 成本低。
- (2) 采用 ASE 提取样品, 该仪器自动化、高温高压且密闭的条件, 使得萃取效率高。
- (3) 荧光分光光度法测定过程与数据计算简单、易操作, 检出限低至 0.40mg/kg。

**中图分类号:** O657.31      **文献标识码:** A

随着现代工业的发展, 大量的石油类污染物排放到环境中, 对水体、土壤、动植物和人类造成了巨大的危害和影响<sup>[1-3]</sup>。石油类污染物含有的芳香烃类物质对人及动物的毒性较大, 尤其是以双环和三环为代表的多环芳烃(PAHs) 毒性更强, 其通过呼吸、皮肤接触等途径进入人体, 可造成肺功能下降, 并威胁人体健康<sup>[4-8]</sup>。由于石油烃类物质对环境的严重污染, 生态环境部在 2018 年将石油烃类列为地

下水质量标准必测组分及土壤中的主要污染项目并加以限制<sup>[9]</sup>。

针对土壤样品中石油类物质的检测工作, 常用的前处理方法主要有索氏提取<sup>[10]</sup>、振荡提取<sup>[11]</sup>、超声萃取<sup>[12-13]</sup>、超临界流体萃取<sup>[14]</sup>、加速溶剂萃取(ASE)<sup>[15-17]</sup>及联合萃取技术<sup>[18-19]</sup>等。测定方法主要有重量法<sup>[20]</sup>、气相色谱法<sup>[21-23]</sup>、红外分光光度法<sup>[24]</sup>、非分散红外光度法<sup>[25]</sup>、紫外光谱法<sup>[26]</sup>和荧光

收稿日期: 2020 - 11 - 20; 修回日期: 2021 - 03 - 25; 接受日期: 2021 - 05 - 04

基金项目: 国家重点研发计划项目课题“土地生态恢复评价检验检测及质量控制标准研究”(2017YFF0206804)

第一作者: 赵江华, 高级工程师, 主要从事地质有机分析工作。E - mail: 676410267@qq.com。

通信作者: 李忠煜, 高级工程师, 主要从事地质有机分析工作。E - mail: 147331515@qq.com。

光谱法<sup>[27-31]</sup>。各种方法均以不同的石油类组分为分析对象,各有优缺点。如气相色谱法,测定的是C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>正构烷烃的含量,对多个组分进行定量以及定性分析。该方法操作繁琐,一个样品检测需30min且技术要求高,在不同色谱峰的确定、组分干扰以及最终的数据计算较为困难<sup>[32]</sup>。2020年4月24日实施的标准方法《土壤石油类的测定红外分光光度法》(HJ1051—2019)虽然以四氯乙烯替代被禁用的四氯化碳,但其致癌毒性<sup>[33-34]</sup>、价格及纯化要求较高、保存期限短的缺点,仍然制约着该方法的推广使用,亟需探索绿色、检测效果更佳的土壤中石油类物质的检测方法。

荧光光谱法具有样品使用少、预处理简单、快速等优势而发展迅速<sup>[35-38]</sup>。例如,Fedotov等<sup>[39]</sup>采用激光荧光法在355nm激发波长下分析了输油管道泄漏的可能性,通过对荧光光谱的形状分析,为石油泄漏检测提供技术支持。谷艳红等<sup>[40]</sup>以机油、润滑油和柴油为例,建立了土壤中石油烃物质的三维荧光分析方法,该法将土壤混合石油烃污染的平均回收率由85%提高至95%,对土壤中石油成分和总含量的检测更有效,其可为土壤石油烃污染风险评估提供快速检测方法。李静<sup>[41]</sup>建立了荧光分光光度法测定海洋生物体中石油烃的方法,以鳕鱼和三文鱼为样品,对方法的技术指标进行了验证分析工作,证实该方法能够满足实验室的分析质量要求,可以对常见海洋生物体中石油烃开展监测工作。

复垦土地经过多年的再生利用及其生态系统恢复,样品中的污染物组分较少,其中的易挥发性组分含量低,但基质复杂、干扰因素多。本项目组前期对实际样品的三维荧光图谱研究发现,经正己烷提取后的试液,有很强的荧光吸收。本文采用正己烷为溶剂,ASE萃取作为前处理手段,用荧光分光光度计测定的特定激发波长和发射波长的荧光强度来表征样品中的石油类物质含量。并系统探讨了方法的技术指标,与现行的标准方法(红外分光光度法)进行实际样品的测定,对比方法的优缺点,拟为我国复垦土壤中石油类物质的分析检测工作提供方法支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

荧光分光光度计(LS55型,美国PerkinElmer公司):激发波长310nm,发射波长360nm,狭缝5nm)。红外测油仪(OIL-480型,北京华夏科创仪器股份有限公司):波数2930cm<sup>-1</sup>、2960cm<sup>-1</sup>、3030cm<sup>-1</sup>。

加速溶剂萃取仪(ASE350型,美国ThermoFisher公司):萃取压力8.3MPa,静态时间5min,萃取温度80℃。水平振荡器(HY-10大型水平摇床,江苏金坛市双华仪器有限公司)。超声振荡器。硅酸镁净化柱(1g,6mL)。

正己烷(色谱纯,美国Tedia公司),四氯乙烯(天津市科密欧化学试剂有限公司,红外光谱专用)。马弗炉,天平,气密性微量注射器,具塞锥形瓶,容量瓶(10mL,50mL,A级,棕色),玻璃漏斗(直径60mm),弗罗里硅土(450℃灼烧4h)。

### 1.2 实验样品

标准物质:海洋环境监测石油成分分析标准物质[GBW(E)080913],四氯乙烯中红外测油仪用标准溶液[GBW(E)130357]。

为了建立不同污染类型来源、不同污染程度的复垦土地样品中石油类物质的测定方法,采集金属矿区复垦土壤、煤田矿区复垦土壤、油田矿区复垦土壤(中国地质调查局南京地质调查中心提供),将其阴干过筛,粒径为0.380~0.177mm,均为多年复垦治理后土壤样品,基质复杂,含量高低不等。样品编号以下简称“金-1,金-2,煤-1,油-1,油-3”。

### 1.3 样品前处理方法

#### 1.3.1 振荡提取

准确称取10.0g样品,加入30mL正己烷溶剂,25℃条件下,置于水平振荡器上,以200r/min振荡30min。静置至清澈,将上清液倒至比色管中,待净化。

#### 1.3.2 超声提取

准确称取10.0g样品,加入20mL正己烷溶剂,25℃条件下,置于超声波发生器中,超声提取15min,倒出上清液;再次加入10mL正己烷溶剂,超声提取15min,合并提取液,待净化。

#### 1.3.3 加速溶剂萃取提取

准确称取5.0g样品,采用正己烷为萃取溶剂,温度80℃,压力1200psi,静态时间5min,循环2次进行样品前处理。将萃取出的上清液转入50mL具塞比色管中,定容。

所有提取液采用硅酸镁净化柱进行净化,将前端流出的5mL部分弃去,剩下的流至比色管中,待测。

### 1.4 工作曲线的绘制

以正己烷为溶剂,配制浓度梯度为0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20mg/L的标准工作溶液,以310nm为激发波长,360nm为发射波长,狭缝5nm,

用10mm石英比色皿进行荧光测定,依据浓度与荧光响应值绘制标准工作曲线。

### 1.5 方法性能指标的研究

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的要求,开展方法的检出限、精密度以及准确度等方法参数研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理方法对检测结果的影响

为了研究不同前处理方法对检测结果的影响,开展了以下试验,通过1.3节中三种不同前处理方法得到的上清液,在激发波长310nm、发射波长360nm下检测。振荡提取、超声提取与ASE提取测定的平均含量分别为18.3mg/kg、20.1mg/kg、121.3mg/kg。精密度分别为3.01%、3.76%、3.19%。三种提取方法的精密度(RSD)为3%左右,差异不大,但检测结果有很大差异,其中ASE提取的检测含量最高,约为振荡和超声提取的6倍。

由于ASE提取与传统的振荡提取法、超声波提取以及索氏提取法相比,高温高压能明显提高分子量、结构复杂的芳烃类化合物的萃取效率,并且具有自动化程度高、条件控制精确、测定结果精密度好以及溶剂消耗少等优势,与前人的研究结果一致<sup>[42-43]</sup>。

### 2.2 工作曲线绘制

按照1.4节标准工作曲线绘制步骤进行,标准溶液的浓度在0.0~20.0mg/L范围内,曲线方程为 $y = 40.877x + 7.0619$ ,相关系数 $r^2 = 0.9997$ ,线性关系良好。

### 2.3 方法检出限

根据HJ 168—2010附录A中有关方法检出限的规定,按照ASE提取、荧光分光光度计测定分析的全部步骤,重复7次加标试验,加标量为10 $\mu$ g,计算7次平行测定的样品含量的标准偏差,按以下公式计算方法检出限(MDL)。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$$

式中: $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度99%、自由度为 $n-1$ 时的 $t$ 值; $n$ 为重复分析的样品数,连续分析7个样品,在99%的置信区间, $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ;  $s$ 为7次平行测定的标准偏差。

实验测定结果见表1。荧光分光光度法测定土壤中石油类的检出限为0.40mg/kg,测定下限为1.60mg/kg。低于《土壤石油类的测定》(HJ 1051—2019)红外分光光度法的检出限4mg/kg。

表1 检测方法的检出限

Table 1 Detection limit of the method

平行实验编号	荧光强度	萃取液石油类物质测定值(mg/L)	样品中石油类物质含量(mg/kg)
1	12.595	0.135	1.35
2	12.198	0.126	1.26
3	13.086	0.147	1.47
4	12.256	0.127	1.27
5	13.930	0.168	1.68
6	13.320	0.153	1.53
7	12.489	0.133	1.33
标准偏差(mg/kg)	-	-	0.127
$t_{(6, 0.99)}$	-	-	3.143
检出限(mg/kg)	-	-	0.40

### 2.4 方法精密度

分别对空白加标和实际样品进行测试与结果统计,计算方法精密度。

#### 2.4.1 空白加标样品精密度

称取5g(精确至0.01g)已烘烤的佛罗里硅土5批,每批7份,分别加入石油类标准物质10 $\mu$ g、50 $\mu$ g、100 $\mu$ g、250 $\mu$ g和500 $\mu$ g,对应土壤石油类浓度为2mg/kg、10mg/kg、20mg/kg、50mg/kg和100mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定,计算平均值、标准偏差和相对标准偏差(RSD)。空白加标样品测试结果见表2。空白加标的方法精密度范围在1.38%~8.87%之间,均小于10%。

表2 空白加标样品精密度结果

Table 2 Accuracy tests of spiked blanks

测定次数	空白加标样品石油类物质含量(mg/kg)				
	2	10	20	50	100
1	2.05	10.04	19.5	50.5	99.6
2	1.75	9.76	18.1	49.5	101.4
3	2.06	9.92	18.7	48.7	101.2
4	1.86	8.94	19.2	47.7	97.9
5	1.98	9.06	20.5	50.9	98.2
6	1.67	8.73	18.9	47.3	99.5
7	1.69	10.12	20.4	47.8	98.7
平均值(mg/kg)	1.88	9.57	19.41	49.1	99.6
标准偏差(mg/kg)	0.17	0.58	0.88	1.42	1.38
RSD(%)	8.87	6.06	4.54	2.90	1.38
加标回收率(%)	94.1	95.7	97.1	98.1	99.6

#### 2.4.2 实际样品精密度

实验室选取了不同浓度的实际复垦土壤样品进

行方法精密度的测定,每个样品重复测定7次,测定结果见表3。不同浓度土壤实际样品的方法精密度(RSD)范围在1.10%~8.76%之间,均小于10%,具有良好的精密度,与马晓利等<sup>[16]</sup>利用快速溶剂萃取-红外分光光度法测定低含量油污土壤中总石油烃的精密度(2.3%~6.4%)相当,优于李静<sup>[41]</sup>采用振荡提取法测定海洋生物体中石油类物质的精密度(10.0%~11.4%)。

表3 实际样品精密度结果

Table 3 Accuracy tests of spiked real samples

测定次数	实际土壤样品石油类物质含量(mg/kg)				
	煤-1	油-1	金-1	金-2	油-3
1	5.99	10.6	77.5	285	1334
2	4.55	11.4	85.3	291	1322
3	5.54	10.4	83.2	295	1359
4	5.45	9.9	82.5	282	1340
5	5.63	9.9	77.9	294	1329
6	5.22	11.3	80.6	278	1345
7	5.00	10.0	79.5	287	1361
平均值(mg/kg)	5.34	10.5	80.9	287	1341
标准偏差(mg/kg)	0.47	0.63	2.89	6.23	14.8
RSD(%)	8.76	6.03	3.57	2.17	1.10
加标回收率(%)	94.1	95.7	97.1	98.1	99.6

### 2.5 方法准确度

分别对空白加标和实际加标样品进行测试与结果统计,计算方法准确度。

#### 2.5.1 空白样品加标实验准确度

称取5g(精确至0.01g)烘烤过的石英砂5批,每批7份,分别加入石油类标准物质10 $\mu$ g、50 $\mu$ g、100 $\mu$ g、250 $\mu$ g和500 $\mu$ g,对应土壤石油类物质浓度为2mg/kg、10mg/kg、20mg/kg、50mg/kg和100mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定,计算回收率,结果见表2。空白样品测定的加标回收率在94.1%~99.6%之间。

#### 2.5.2 实际样品加标实验准确度

实验室选取了3个浓度约为10mg/kg、80mg/kg和280mg/kg的油田复垦土壤和金属矿复垦土壤实际样品进行加标测定准确度,加标量为分别为50 $\mu$ g、400 $\mu$ g和1400 $\mu$ g,加标浓度分别为10mg/kg、80mg/kg和280mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定,计算平均值和加标回收率。实际样品加标回

收率为89.0%~95.7%(表4)。由于土壤基质复杂,尽管对石油类物质有一定的吸附能力,但ASE高温高压密闭的条件有利于对石油类物质的提取,所得回收率较为理想。曹放等<sup>[13]</sup>采用超声萃取-气相色谱法测定土壤中石油烃的回收率为83.2%~106%,采用HJ 1051—2019测定的回收率为83.6%~91.7%。赵昌平等<sup>[17]</sup>采用快速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中石油烃的回收率为87.5%~96.0%。本方法回收率优于以上方法。

表4 实际样品加标回收率

Table 4 Recovery tests of spiked real samples

测定次数	实际样品与加标样品石油类物质含量测定值(mg/kg)					
	油1	加标样1	金-1	加标样2	金-2	加标样3
1	10.6	19.8	77.5	152	285	562
2	11.4	21.2	85.3	157	291	559
3	10.4	19.7	83.2	158	295	565
4	9.9	19.4	82.5	159	282	541
5	9.9	18.0	77.9	150	294	560
6	11.3	20.3	80.6	154	278	549
7	10.0	18.3	79.5	153	287	547
平均值(mg/kg)	10.5	19.4	80.9	155	287	555
加标浓度(mg/kg)	10		80		280	
加标回收率(%)	89.0		92.6		95.7	

### 3 与现行标准方法的对比

采用本文研究的方法与现行标准方法(HJ 1051—2019)红外分光光度法进行实际样品的检测对比。由表5的比对结果可以看出,针对5个含量梯度的实际样品精密度数据,相比红外法,荧光分光光度法精密度显著提高了11.5%~67.3%,样品待测组分含量越高,效果越明显。

表5 荧光分光光度法与红外分光光度法检测实际样品结果对比

Table 5 Comparison of fluorescence method and infrared method for determination of real samples

样品	荧光分光光度法		红外分光光度法	
	石油类物质测定值(mg/kg)	RSD(%)	石油类物质测定值(mg/kg)	RSD(%)
煤-1	5.34	8.52	8.12	9.63
油-1	10.5	6.37	21.6	7.47
金-1	80.9	3.59	62.8	5.12
金-2	287	2.22	74.6	4.66
油-3	1341	1.16	238.3	3.55

从实际样品的检测结果来看,低含量样品(如煤-1、油-1)荧光分光光度法的检测值略低于红外分光光度法,而高含量的样品检测值远高于红外分光光度法,如油-3样品检测值约为红外法的5.6倍。

分析其原因有以下三个方面:①荧光分光光度法采用 ASE 前处理样品,萃取温度、时间、压力均为电脑控制,每次萃取条件一致,重复误差小<sup>[44]</sup>,而红外分光光度法前处理为振荡提取,人为影响大。②ASE提取条件为高温高压,使萃取溶剂极易达到土壤颗粒的间隙中,将石油类物质高效地提取出来,尤其是对于复杂的多环芳烃类化合物,且萃取罐的密闭条件不易造成有效成分的挥发损失。红外分光光度法的振荡提取,采用磨口三角瓶在常温条件下进行,萃取效率不高<sup>[45]</sup>。③对于部分低含量的样品,红外分光光度法测定的是波数为  $2930\text{cm}^{-1}$ 、 $2960\text{cm}^{-1}$ 、 $3030\text{cm}^{-1}$  谱带处的特征吸收,其中包含了部分饱和烷烃组分,故测定值略高于荧光分光光度法。

## 4 结论

本文建立了加速溶剂萃取作为样品前处理的方法,荧光分光光度法测定试样,以特定荧光强度值表征石油类物质含量的分析方法。系统地探讨了方法的主要技术参数,以海洋环境监测石油标准物质为标准样品配制标准工作曲线,研究表明该方法检出限低,精密度高,样品加标回收率大于 90%。以油田、煤矿、金属矿区的复垦土壤实际样品为对象,与现行有效的红外分光光度法对比,实验结果证实该方法显著提高了样品的萃取效率和检测精密度,所用试剂毒性小,样品前处理高效且自动化,测定过程及结果处理简便,能够满足实验室的分析质量要求,对我国复垦土壤中石油类物质的分析检测工作提供了方法支持。

由于荧光分光光度计检测器有检测上限,对于高含量的复垦土地样品,因样品中有机污染物组分复杂,芳烃类物质含量高,测定过程中易造成超出仪器检出范围及标准曲线的上限,如何快速、有效地检测需开展进一步研究。

## 5 参考文献

[1] Bratberg M, Olsvik P A, Edvardsen R B, et al. Effects of oil pollution and persistent organic pollutants (POPs) on glycerophospholipids in liver and brain of male Atlantic

cod (*Gadus morhua*) [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(7): 2157-2171.

- [2] Polmear R, Stark J S, Roberts D, et al. The effects of oil pollution on Antarctic benthic diatom communities over 5 years [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 90(1-2): 33-40.
- [3] 王高. 石油类污染物的特性及环境危害 [J]. *中国化工贸易*, 2016, 8(3): 265-266.  
Wang G. Characteristics and environmental hazards of petroleum pollutants [J]. *China Chemical Trade*, 2016, 8(3): 265-266.
- [4] Hou J, Yin W J, Li P, et al. Joint effect of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalates exposure on telomere length and lung function [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386, 21663: 1-10.
- [5] Mu G, Fan L Y, Zhou Y, et al. Personal exposure to PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and lung function alteration: Results of a panel study in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 684: 458-465.
- [6] Wang L, Li C M, Jiao B N, et al. Halogenated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables: Levels dietary intakes, and health risk assessments [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616-617: 288-295.
- [7] Cakmak S, Hebborn C, Cakmak J D, et al. The influence of polycyclic aromatic hydrocarbons on lung function in a representative sample of the Canadian population [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 228: 1-10.
- [8] 李玉芳, 潘萌, 顾涛, 等. 北京哺乳期女性及婴幼儿多环芳烃暴露风险变化特征 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4): 578-586.  
Li Y F, Pan M, Gu T, et al. Exposure of mother and infants to polycyclic aromatic hydrocarbons during lactation, Beijing [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(4): 578-586.
- [9] 刘丹青. 我国污染场地土壤石油烃环境质量标准体系的现状与趋势 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(1): 138-146.  
Liu D Q. Current situation and trend of petroleum hydrocarbon related standard system in contaminated site soils of China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, 36(1): 138-146.
- [10] 薛广海, 李强, 刘庆, 等. 当前国内外含油污泥处理标准及石油烃检测方法的深度剖析和对比 [J]. *石油化工应用*, 2019, 38(1): 1-6.  
Xue G H, Li Q, Liu Q, et al. In-depth analysis and comparison on the standards and testing methods for oil contaminated soil of domestic and international [J].

- Petrochemical Industry Application, 2019, 38(1): 1-6.
- [11] 段旭,李慧慧,杨柳晨,等. 土壤中总石油烃测定——3种前处理方法的对比[J]. 福建分析测试, 2019, 28(3): 47-50.  
Duan X, Li H H, Yang L C, et al. Three pretreatment methods of determination of total petroleum hydrocarbon in soil [J]. Fujian Analysis & Testing, 2019, 28(3): 47-50.
- [12] 苏丽娜,马晓利,陈平. 低含量油污染土壤中总石油烃测定萃取方法研究[J]. 应用化工, 2017, 46(8): 1635-1639.  
Su L N, Ma X L, Chen P. Study on extraction and determination of total petroleum hydrocarbons in low oil contaminated soil [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(8): 1635-1639.
- [13] 曹敏,胡祖国,郑存江,等. 超声萃取-气相色谱法测定土壤中石油烃[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(3): 275-279.  
Cao B, Hu Z G, Zheng C J, et al. Determination of petroleum hydrocarbons in soil by GC combined with ultrasonic extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(3): 275-279.
- [14] Wu G Z, Li X G, Coulonc F, et al. Extraction of hydrocarbons from the contaminated soil of Pazanan II production unit by supercritical carbon dioxide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 12(72): 298-304.
- [15] 张云青,孟祥龙,范广宇,等. 加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定贝类中64种农药残留[J]. 色谱, 2020, 38(6): 687-694.  
Zhang Y Q, Meng X L, Fan G Y, et al. Simultaneous determination of 64 pesticide residues in shellfish by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(6): 687-694.
- [16] 马晓利,苏丽娜,庞林,等. 快速溶剂萃取-红外分光光度法测定低含量油污染土壤中总石油烃的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(4): 388-391.  
Ma X L, Su L N, Pang L, et al. Determination of total petroleum hydrocarbons in low oil contaminated soil by infrared spectrophotometry with accelerated solvent extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(4): 388-391.
- [17] 赵昌平,冯小康,朱强. 快速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中石油烃(C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>) [J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(7): 827-831.  
Zhao C P, Feng X K, Zhu Q. GC determination of petroleum hydrocarb (C<sub>10</sub> - C<sub>40</sub>) in soil with rapid solvent extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 827-831.
- [18] Chen H P, Gao G W, Liu P X, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in tea by simultaneous dispersive solid-phase extraction and liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(8): 2374-2384.
- [19] Wu G Z, Li X G, Cou L F, et al. Recycling of solvent used in a solvent extraction of petroleum hydrocarbons contaminated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 533-539.
- [20] Adeniji A O, Okoh O O, Okoh A I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review [J]. Journal of Chemistry, 2017, 2017: 1-13.
- [21] 阳艳,杨伟鹏,尹善军. 关于土壤中总石油烃检测分析方法研究[J]. 环境与发展, 2018, 30(8): 110-111.  
Yang Y, Yang W P, Yin S J. Study on methods for analysis and analysis of total petroleum hydrocarbons in soil [J]. Environmental and Development, 2018, 30(8): 110-111.
- [22] 曹小聪,吴晓晨,徐文帅,等. 水和沉积物中石油烃的分析方法及污染特征研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(5): 871-882.  
Cao X C, Wu X C, Xu W S, et al. Research progress of analytical methods and pollution characteristics of petroleum hydrocarbons in water and sediment [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(5): 871-882.
- [23] 张晓赞,尹燕敏,孙欣阳. 顶空/超声提取法-气相色谱法测定土壤中总石油烃[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(17): 62-64.  
Zhang X Y, Yin Y M, Sun X Y, et al. Determination of TPH in soil using headspace GC-FID and ultrasonic extraction GC-FID [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2018, 24(17): 62-64.
- [24] 顾亚中,梁良. 红外分光光度法测定水中石油类物质实验分析[J]. 污染防治技术, 2019, 32(6): 62-64.  
Gu Y Z, Liang L. Determination of petroleum substances in water by infrared spectrophotometry [J]. Pollution Control Technology, 2019, 32(6): 62-64.
- [25] Paula P, Blurdes M, Atose T, et al. Determination of total petroleum hydrocarbons in soil from different locations using infrared spectrophotometry and gas chromatography

- [J]. *Chemical Papers*, 2012, 66(8): 711 - 721.
- [26] 吴嘉鹏,楼振纲,胡笑妍,等. 紫外法与红外法测定石油类的比对研究[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(6): 78 - 82.  
Wu J P, Lou Z G, Hu X Y, et al. Comparison of ultraviolet and infrared spectrophotometry in the determination of petroleum [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(6): 78 - 82.
- [27] 王忠东,王玉田. 激发-发射荧光矩阵结合二阶校正方法检测湖水中多环芳烃[J]. *光学精密工程*, 2019, 27(10): 2089 - 2096.  
Wang Z D, Wang Y T. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in lake water using excitation - emission fluorescence matrix coupled with second - order calibration algorithm [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(10): 2089 - 2096.
- [28] 王新伟,钟宁宇,吕文海,等. 荧光光谱法快速检测土壤中荧光烃类污染物[J]. *生态环境*, 2007, 16(4): 1184 - 1188.  
Wang X W, Zhong N N, Lv W H, et al. Determination of hydrocarbon pollutant in soil samples by fluorescence spectrum [J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(4): 1184 - 1188.
- [29] 韩彬,林法祥,丁宇,等. 海州湾近岸海域水质状况调查与风险评价[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(4): 429 - 437.  
Han B, Lin F X, Ding Y, et al. Quality survey and risk assessment of the coastal waters of Haizhou Bay [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(4): 429 - 437.
- [30] 温馨,张淑荣,白乙娟,等. 荧光光谱技术在废水溶解有机物研究中的应用进展[J]. *南水北调与水利科技*, 2018, 16(2): 29 - 37.  
Wen X, Zhang S R, Bai Y J, et al. Research progress on the application of fluorescence spectroscopy in studying dissolved organic matters in waste waters [J]. *South - to - North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2018, 16(2): 29 - 37.
- [31] 王翔,赵南京,俞志敏,等. 土壤有机污染物激光诱导荧光光谱检测方法研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(3): 857 - 863.  
Wang X, Zhao N J, Yu Z M, et al. Detection method progress and development trend of organic pollutants in soil using laser - induced fluorescence spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(3): 857 - 863.
- [32] 刘玉龙,黄燕高,刘菲. 气相色谱法测试土壤中分段石油烃的标准化定量方法初探[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 102 - 111.  
Liu Y L, Huang Y G, Liu F. Analysis of total petroleum hydrocarbon fractions in soils by gas chromatography: Standardized calibration and quantitation method [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 102 - 111.
- [33] Ann A, Michael R, Veronica M, et al. Long - term health effects of early life exposure to tetrachloroethylene (PCE) - contaminated drinking water: Aretrospective cohort study [J]. *Environmental Health*, 2015, 14(1): 36.
- [34] Jelle V, Kurt S, Avima R, et al. Tetrachloroethylene exposure and bladder cancer risk: A meta - analysis of dry - cleaning - worker studies [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2014, 122(7): 661 - 666.
- [35] 杨哲,王玉田,陈至坤,等. 基于温度变量的四维荧光光谱的石油类污染物测定[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(8): 2546 - 2553.  
Yang Z, Wang Y T, Chen Z K, et al. Determination of petroleum pollutants by four dimensional fluorescence spectra based on temperature variable [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(8): 2546 - 2553.
- [36] Hudson N, Baker A, Reynolds D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—A review [J]. *River Research & Applications*, 2010, 23(6): 631 - 649.
- [37] Kavanagh R J, Burnison B K, Frank R A, et al. Detecting oil sands process - affected waters in the Alberta oil sands region using synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 120 - 126.
- [38] Yu V F, Kravtsov D A, Belov S L, et al. Experimental studies of efficient sensing fluorescence radiation bands to detect oil and petroleum product spills [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1399(5): 055037.
- [39] Fedotov Y V, Belov M L, Kravtsov D A, et al. Laser fluorescence method for detecting oil pipeline leaks at a wavelength of 355nm [J]. *Journal of Optical Technology*, 2019, 86(2): 81 - 85.
- [40] 谷艳红,左兆陆,张振振,等. 土壤石油烃总量三维荧光光谱定量分析方法研究[J]. *中国光学*, 2020, 13(4): 852 - 865.  
Gu Y H, Zuo Z L, Zhang Z Z, et al. Algorithmic study of total petroleum hydrocarbons in contaminated soil by three - dimensional excitation - emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(4): 852 - 865.
- [41] 李静. 荧光法测定海洋生物体中石油烃[J]. *生物化工*, 2019, 5(5): 107 - 109.  
Li J. Determination of petroleum hydrocarbons in marine organisms by fluorescence method [J]. *Biological Chemical Engineering*, 2019, 5(5): 107 - 109.

- [42] 赵江华,李忠煜,何峻,等.加速溶剂萃取技术在油气化探样品稠环芳烃测定前处理中的应用[J].岩矿测试,2013,32(5):791-795.  
Zhao J H, Li Z Y, He J, et al. Applications of accelerated solvent extraction in preparation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil and gas geochemical exploration samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 791-795.
- [43] 佟玲,田芹,杨志鹏,等.沉积物中14种典型人工合成麝香加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱快速分析方法研究[J].岩矿测试,2020,39(4):587-596.  
Tong L, Tian Q, Yang Z P, et al. Research on the determination of 14 synthetic musks in sediment samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 587-596.
- [44] 李忠煜,李艳广,黎卫亮,等.衍生化气相色谱质谱法测定复垦土地样品中19种酚类污染物[J].岩矿测试,2021,40(2):239-249.  
Li Z Y, Li Y G, Li W L, et al. Determination of 19 phenolic pollutants in reclaimed land samples by derivatization gas chromatography-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 239-249.
- [45] 卢飞龙.油污土壤中石油烃含量测定方法探究[J].云南化工,2019,46(6):122-123.  
Lu F L. Study on the determination method of petroleum hydrocarbon content in oil-polluted soil [J]. Yunnan Chemical Technology, 2019, 46(6): 122-123.

## Determination of the Petroleum Substances in Samples of Reclaimed Land by Fluorescence Spectrophotometry with Accelerated Solvent Extraction

ZHAO Jiang-hua, WANG Peng, LI Wei-liang, LI Zhong-yu\*

(Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) *n*-hexane is less toxic and less costly than tetrachloroethylene as an extraction solvent in this method.
- (2) The extraction efficiency was higher by using ASE because of its automation, high temperature, high pressure and hermetic condition.
- (3) The determination process and the data calculation of this method were simple and easy. The method's detection limit was 0.40mg/kg.

**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** As an important index of land environmental quality, the content of petroleum substances determines the use of the land. It also reflects the effect of reclamation and treatment of polluted land to a large extent. The determination methods of petroleum substances in soil samples include gas chromatography, infrared spectrometry, and ultraviolet method. The gas chromatography mainly analyzes saturated alkanes in the samples. The infrared spectrometry identifies the petroleum substances in the samples by measuring the characteristic absorption values under different wave numbers. However, tetrachloroethene used as the solvent is harmful to the environment. Moreover, the pretreatment efficiency is low and the detection limit is high.

**OBJECTIVES:** To develop a method with high pre-treatment efficiency, low detection limit and good reproducibility.

**METHODS:** Petroleum substances in the reclaimed land samples have low content, most of the components are difficult to volatilize, the structure is complex, and the matrix interference is large. Using *n*-hexane as the solvent and accelerated solvent extraction (ASE) as the pretreatment method, the petroleum substances in the samples were determined by fluorescence photometer.

**RESULTS:** Using the petroleum standard material for marine environmental monitoring as the calibration material to prepare a working curve, the linear correlation coefficient was 0.9997, the detection limit was 0.40mg/kg, precision was 1.10% to 8.76% and the recovery was 89.0% to 95.7%. The results of actual samples were consistent with those of the currently valid infrared spectrophotometry method HJ 1051—2019, and the measurement results of high-content samples were higher than those of the infrared method.

**CONCLUSIONS:** The pretreatment method ASE has high automation and high extraction efficiency. It can be used to increase the precision by 11.5%–67.3%. For samples with a relatively complex structure of petroleum components and that are difficult to extract, the detection limit of this method is lower than that of the infrared method (4mg/kg).

**KEY WORDS:** reclaimed land; petroleum substances; accelerated solvent extraction; fluorescence spectrophotometry; *n*-hexane