

安彩秀, 刘淑红, 史会卿, 等. 一种计算环境样品中石油类总量的红外标准曲线法[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 849-856.
AN Caixiu, LIU Shuhong, SHI Huiqing, et al. An Infrared Standard Curve Method for Calculating the Total Amount of Petroleum in Environmental Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 849-856. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202111040162】

一种计算环境样品中石油类总量的红外标准曲线法

安彩秀^{1,2}, 刘淑红^{1,2*}, 史会卿^{1,2}, 杨利娟^{1,2}, 赫彦涛^{1,2}, 陈阳^{1,2}

(1. 河北省地质实验测试中心, 河北 保定 071051;

2. 河北省矿产资源与生态环境重点实验室, 河北 保定 071051)

摘要: 石油类是环境监测必测指标之一, 主要以烃类形式存在, 所以红外分光光度法是公认测定石油类总量最可靠的检测方法。红外分光光度法测定石油类总量目前有三波数的校正系数法和非色散的单波数标准曲线法。校正系数法计算步骤多、工作量大; 单波数标准曲线法虽然简单, 但是文献中有的未明确使用哪个波数进行计算, 有的由于计算结果偏差较大而被限制适用范围或被直接舍弃。本文针对标准曲线法计算石油类总量的方法开展研究, 通过三个波数处吸光度建立了5种标准曲线法, 并对原油、高温润滑油、机油、0#柴油和92#汽油五种配制油品进行计算结果比对, 确定了三波数吸光度之和标准曲线法是5种标准曲线法中的最佳方法。用芳香烃占比试验考察了油品适用范围, 并进行了样品加标实验和实际样品实验验证其实用性, 结果表明在芳香烃占比小于50%时。该方法精密度的为5.9%~8.0%, 加标回收率为76.4%~98.2%, 满足环境标准要求。该方法拓展了标准曲线法的适用范围、简单易懂、操作性强, 是现行校正系数法的有益补充。

关键词: 环境样品; 石油类总量; 红外分光光度法; 三波数之和标准曲线法

要点:

(1) 三波数吸光度之和标准曲线法的建立, 拓展了标准曲线法应用于计算石油类总量的适用范围。

(2) 三个波数的吸光度组成5种标准曲线法, 通过计算5种配制油品, 确立最佳计算方法。

(3) 三波数吸光度之和标准曲线法简单易懂、操作性强, 最低检出质量浓度为1mg/L。

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

石油作为基础性能源产品, 对现代国家经济的可持续发展有着重大影响^[1]。但随着石油的开发与利用, 发生了一些溢油事故^[2-3]给环境造成了重大危害^[4]。石油类的污染物成分复杂, 主要为石油烃和多环芳烃^[5], 其中石油烃能通过食物链富集而对人体健康造成危害^[6], 多环芳烃包含危害人体健康的致癌物质^[7-8]。因此, 对石油类污染物的监测已是环境保护的关注重点之一。2018年国家颁布的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中将石油烃、多环芳烃等均列为监测项目, 并制定了相应的风险筛选值和管控值, 对土壤进行风险筛查和分类提供了依据, 为生态环境修复提供了有力的技术支撑。

石油类污染物主要以烃类形式存在, 碳、氢占比高达95%~99%^[9], 因此红外分光光度法相较于重量法^[10]、紫外分光光度法^[11-12]、气相色谱法^[13-16]、荧光法^[17-18]等, 能更全面、准确地检测油类物质的总量, 且灵敏度高、不受油品影响^[19-20], 对低含量油污染土壤测定更加适用^[21-22]。石油类的官能团CH₃、CH₂和CH分别在红外光谱2930cm⁻¹、2960cm⁻¹和3030cm⁻¹处存在伸缩振动, 通过这三个波数处的吸光度可以计算出含CH₃、CH₂和CH基团的烃类含量^[23]。现行环境标准《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》(HJ 1051—2019)、《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637—2018)采用红外校正系数法计算石油类

收稿日期: 2021-11-04; 修回日期: 2022-03-18; 接受日期: 2022-04-30

基金项目: 河北省“三三三人才工程”资助项目“河北省民用燃烧源挥发性有机物的排放特征研究”(A202001055)

第一作者: 安彩秀, 高级工程师, 从事有机污染物测试研究。E-mail: 504033604@qq.com。

通信作者: 刘淑红, 硕士, 工程师, 从事有机化学分析。E-mail: 332964676@qq.com。

含量,通过测定正十六烷(CH_3)、异辛烷(CH_2)和苯(CH)三种烃类在三个波数下的吸光度,联立方程式计算校正因子 X 、 Y 、 Z 和 F ,利用校正因子来计算石油类含量^[24],该计算方式相对复杂,手动计算费时费力;如采用软件计算虽可提高计算效率,但又因实际测试油品的红外光谱吸收峰的偏移,而造成计算结果偏差较大。在《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》(GB/T 5750.7—2006)、被代替的《水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法》(GB/T 16488—1996)和杨斌等^[25]、梁庆勋等^[26]、马宏伟等^[27]研究中均采用了标准曲线法,但国家标准中的标准曲线法采用非色散红外光谱单波数,因未考虑芳香烃的影响而存在局限性,从而导致标准曲线法的适用范围受限或被舍弃^[28],而文献[25–27]中均未明确指出具体采用的波数,因此作为简单、方便的标准曲线法是否仍在使用,其计算结果是否具有代表性值得深究。

为解决校正系数法计算复杂、单波数计算范围受限等一系列问题,本文依据 CH_3 、 CH_2 和 CH 官能团在三个波数下产生的吸光度,组合成5种标准曲线法,计算已知含量的5种配制油品,通过计算结果的比对,确立最佳计算方法为三波数之和标准曲线法。再经过芳香烃占比试验对计算方法适用中国油品的范围进行验证。最后进行实际样品测定,并与校正系数法进行对比,验证其实用性。本文建立的三波数之和标准曲线法,为解决红外分光光度法测定石油类总量中标准曲线法的适用范围扩充提供了参考依据,同时也是对现行校正系数法的有益补充。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

傅里叶变换红外光谱仪(FRONTIER型,美国PerkinElmer公司):扫描范围为 $2800 \sim 3200\text{cm}^{-1}$;配备4cm带盖石英比色皿。

四氯乙烯(红外光谱级,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验样品

标准物质:石油类标准溶液(1000mg/L)、正十六烷(10000mg/L)、异辛烷(10000mg/L)、苯(10000mg/L),均购自上海安谱实验科技股份有限公司。

其他油品:原油(华北油田);高温润滑油(长沙合轩化工科技有限公司);机油(壳牌全合成机油);0#柴油(中国石油化工集团有限公司);92#汽油(中国石油化工集团有限公司)。

实际样品:在工业园区调查项目中分别选取10个污染类型不同、污染程度不一的土壤和水质样品。土壤样品编号为T-1至T-10,水质样品编号为S-1至S-10。

1.3 标准曲线的绘制

将1000mg/L石油类标准溶液用四氯乙烯稀释成150、100、50、20、10、5、2mg/L标准系列,用4cm石英比色皿进行红外光谱扫描,记录 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处的吸光度值。

1.3.1 单波数标准曲线绘制

依据标准溶液浓度与 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处的吸光度分别绘制三条标准工作曲线。

1.3.2 两波数吸光度之和标准曲线绘制

依据标准溶液浓度与 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 处的吸光度之和绘制标准工作曲线。

1.3.3 三波数吸光度之和标准曲线绘制

依据标准溶液浓度与 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处的吸光度之和绘制标准工作曲线。

1.4 样品分析测试

1.4.1 配制油品

称取原油、润滑油、机油、柴油和汽油样品各0.50g,分别用四氯乙烯定容至50mL,配制成10000mg/L的储备液。再将上述各油品储备液用四氯乙烯稀释成100、50、20、10、5、2mg/L系列溶液,用4cm石英比色皿进行红外光谱扫描,得到红外光谱图,记录 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处的吸光度值。

1.4.2 配制不同浓度芳香烃的样品

以四氯乙烯为溶剂,吸取不同体积的正十六烷、异辛烷和苯标准溶液,按照不同比例配制溶液,用4cm石英比色皿进行红外光谱扫描,使用三波数之和标准曲线法计算。

1.4.3 样品前处理和红外分光光谱分析

土壤样品:称取土壤样品10.0g于锥形瓶中,加入20mL四氯乙烯,置于振荡器中,振荡提取30min,静置10min后倾出提取液。再用20mL四氯乙烯提取一次,合并提取液并定容50mL。提取液流经填充硅酸镁吸附柱,弃去前5mL滤出液,保留剩余流出液,待测。

水质样品:取500mL水质样品于分液漏斗中,用50mL四氯乙烯分两次萃取,合并萃取液并定容至50mL。取适量萃取液过硅酸镁吸附柱,弃去前5mL滤出液,余下的接入25mL比色管中,用于测定石油类。

测定:以4cm石英比色皿加入四氯乙烯为参比,分别测量提取液的红外光谱图,记录 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线、方法线性范围与检出限

按照1.3节标准曲线绘制步骤进行单波数、两波数吸光度之和与三波数吸光度之和绘制标准曲线,各标准曲线方程与相关系数见表1,各浓度红外光谱图见图1。

表1 标准曲线方程与相关系数

Table 1 Standard curve equations and correlation coefficients

标准曲线名称	回归方程	相关系数 (R)
2930cm^{-1} 标准曲线	$y=0.0135x+0.015$	0.9996
2960cm^{-1} 标准曲线	$y=0.0078x-0.0041$	0.9998
3030cm^{-1} 标准曲线	$y=0.0011x-0.0013$	0.9996
两波数吸光度之和标准曲线	$y=0.0214x-0.008$	0.9998
三波数吸光度之和标准曲线	$y=0.0225x-0.0065$	0.9999

如图1所示,当标准溶液浓度为 1mg/L 时,红外吸收峰吸光度之和为0.083,虽满足3倍信噪比但峰不明显;当标准溶液浓度为 150mg/L 时,红外光谱图已出现平顶峰,因此石油类质量浓度在 $2\sim 100\text{mg/L}$ 时与其吸光度呈良好线性关系,相关系数如表1所示全部大于0.999。以3倍信噪比(S/N)计算,最低检出浓度为 1mg/L 。

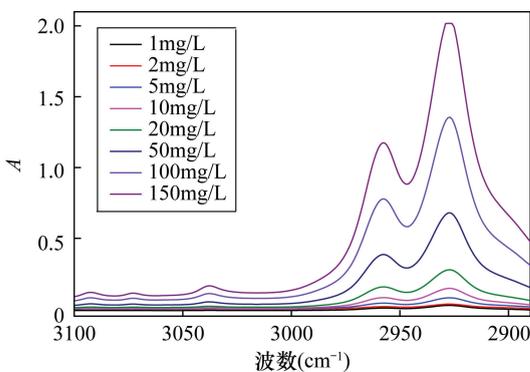


图1 石油类标准溶液红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of petroleum standard solution

2.2 配制油品分析结果

浓度为 100mg/L 的5种油品的红外光谱图如图2所示,不同产地和不同类型的油品,各种烃类的结构和所占比例相差很大,但主要属于 CH_2 、 CH_3 官能团组成的烷烃、环烷烃,CH官能团的芳香烃占比

较少,与王玉纯等^[23]采集中国不同油田的炼油厂废水进行测定得出芳香烃含量不高的结论相符。

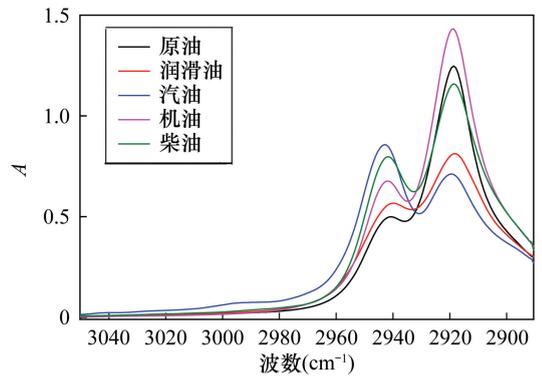


图2 各油品红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of various oil products

读取上述5种油品各浓度相应波数的吸光度值,分别以 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 的单波数标准曲线计算,以两波数吸光度之和标准曲线进行计算,以三波数吸光度之和标准曲线进行计算,得到其相应计算浓度。计算浓度($\rho_{\text{计}}$)与各油品配制浓度($\rho_{\text{配}}$)的相对误差(δ)按下列公式进行计算。

$$\delta = (\rho_{\text{计}} - \rho_{\text{配}}) / \rho_{\text{配}}$$

各油品单波数标准曲线计算结果的相对误差情况如图3所示。由图3a可知,原油和柴油的各浓度点相对误差较小,大致分布在20%之内,由此可知原油和柴油相较于其余油品更适合采用 2930cm^{-1} 标准曲线进行计算。由图3b可知,润滑油和机油的各浓度点相对误差较小,大致分布在20%之内,由此可知润滑油和机油的主要成分相较于其余油品更适合采用 2960cm^{-1} 标准曲线进行计算。由图3c可知,5种油品的各浓度点相对误差均在40%以上,计算浓度与配制浓度相差较大,表明5种油品中CH官能团为主的芳香烃含量较低或不存在^[9],与图2各油品的红外光谱图中 3030cm^{-1} 峰较低或不存在的测试结果相符。单波数标准曲线的选择性强,不适用于多种类石油污染物的计算。

由图4可知,两波数之和标准曲线法计算各油品结果的相对误差均小于30%,这是因为两波数吸光度之和标准曲线法包括了 CH_2 、 CH_3 两个官能团产生的吸光度(图4a),三波数吸光度之和标准曲线法包括了 CH_2 、 CH_3 和CH三个官能团产生的吸光度(图4b),较单波数标准曲线法更全面。两种方法相比较,三波数吸光度之和标准曲线法计算结果的相对误差更小,更接近于配制值,说明虽然芳香烃在

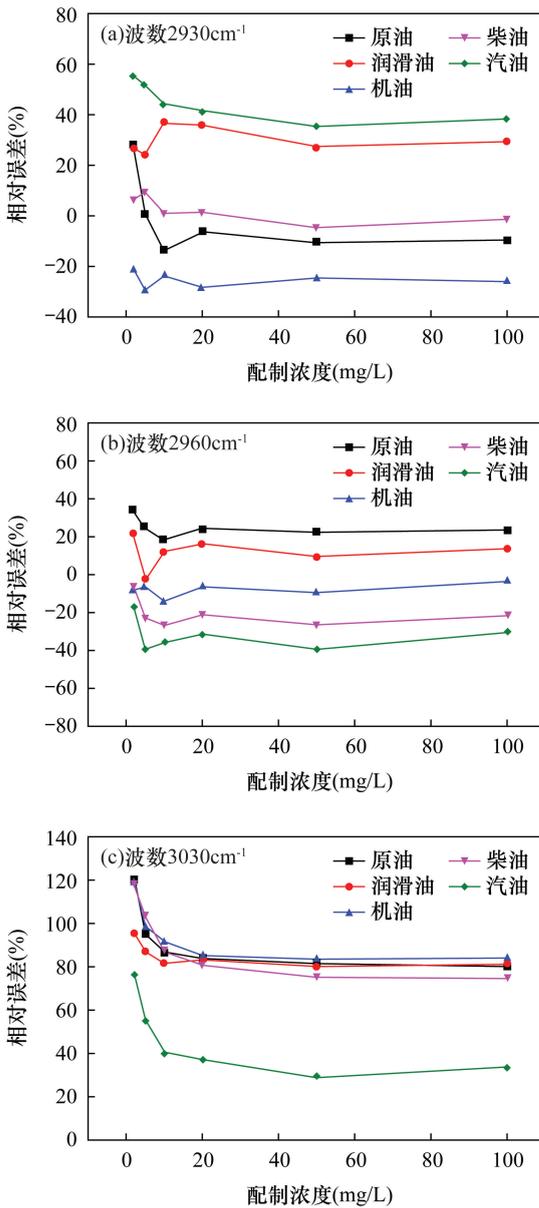


图3 单波数标准曲线法计算各种油品的结果

Fig. 3 Calculation results of single wave number standard curve method for various oil products

石油类中含量较低,但其对总量还是存在一定的影响。所以5种标准曲线法中,三波数吸光度之和标准曲线法是更适合作为计算石油类总量的方法。

2.3 石油类污染适用范围验证结果

由2.2节可知单波数标准曲线法的选择性强,不能准确计算所有石油类污染。同样的,标准方法中的单波数非分散红外光度法由于没有考虑到芳香烃类化合物,当油品中芳烃含量超过25%时,该方法的计算结果便会产生较大误差,并不适用^[28]。

为验证三波数吸光度之和标准曲线法是否存在这类问题,开展了芳香烃占比试验。表2的计算结

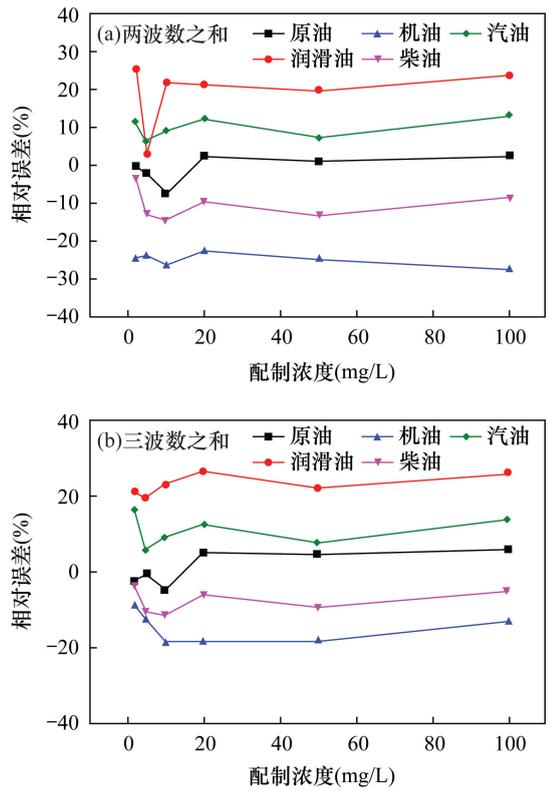


图4 吸光度之和标准曲线法计算各种油品的结果

Fig. 4 Calculation results of various oil products by summation of absorbance standard curve method

果表明:随着芳香烃占比的增加回收率逐渐降低,当芳香烃占比大于50%时,回收率低于70%。因为中国原油的特点是含蜡较多,属于以烷烃为主的石蜡基石油,芳香烃占比小于30%,通常油品中芳香烃含量一般不超过15%^[9],所以三波数吸光度之和标准曲线法可适用于中国石油类污染物的检测。

2.4 方法精密度和准确度

对空白水和空白土壤(石英砂)进行加标试验,共三个浓度水平,每个浓度水平平行进行6次测定,按照1.4节进行样品前处理、三波数之和标准曲线法计算测定结果,计算其精密度和加标回收率,结果见表3。方法精密度(RSD)在5.9%~8.0%之间,均小于10%,加标回收率在76.4%~98.2%之间,符合HJ 1051—2019、HJ 637—2018中回收率70%~110%的要求。

2.5 实际样品测定结果

按照本文的实验方法(三波数吸光度之和标准曲线法)对采集的土壤和水实际样品(1.2节)进行测定,将三波数吸光度之和标准曲线法计算结果与标准方法HJ 637—2018、HJ 1051—2019中的校正系数法计算结果进行对比。如表4所示,对于

实际土壤样品两种测试结果的相对偏差在0.5%~4.8%,水样品的相对偏差在-5.3%~6.7%,

表2 芳香烃占比试验结果

Table 2 Results of the proportion test for aromatic hydrocarbons

三种烃比例 (正十六烷: 异辛烷:苯)	芳香烃占比 (%)	配制浓度 (mg/L)	三波数之和标准曲线法	
			计算值 (mg/L)	回收率 (%)
7:3:0	0	50.00	59.98	119.96
6:3:1	10	50.00	55.42	110.83
6:2:2	20	50.00	52.93	105.86
5:2:3	30	50.00	46.70	93.39
5:1:4	40	50.00	43.66	87.32
3:2:5	50	50.00	36.55	73.10
3:1:6	60	50.00	33.47	66.94
2:1:7	70	50.00	28.24	56.48
1:1:8	80	50.00	22.43	44.86
1:0:9	90	50.00	18.65	37.29
0:0:10	100	50.00	13.85	27.69

表3 空白加标样品精密度结果

Table 3 Precision results of blank spiked samples

测定次数	土壤空白加标样品石油类 物质含量(mg/kg)			水质空白加标样品石油类 物质含量(mg/kg)		
	10mg/kg	50mg/kg	100mg/kg	0.10mg/L	0.50mg/L	2.50mg/L
1	9.11	47.6	93.4	0.0823	0.458	2.36
2	7.93	48.3	92.5	0.0764	0.403	2.13
3	9.29	47.4	91.6	0.0951	0.471	2.08
4	8.26	49.1	94.1	0.0876	0.427	2.41
5	8.74	45.7	95.7	0.0811	0.452	2.24
6	7.73	48.2	90.6	0.0798	0.485	2.33
平均值	8.51	47.7	93	0.0837	0.45	2.26
回收率(%)	77.3~92.9	91.4~98.2	91.6~95.7	76.4~95.1	80.6~97.0	83.2~96.4
RSD(%)	7.5	6.7	5.9	8.0	6.7	5.9

表4 实际样品的计算结果对比

Table 4 Comparison of calculation results for actual samples

土壤样品 编号	土壤样品中石油类物质含量(mg/kg)			水样品 编号	水样品中石油类物质含量(mg/L)		
	校正系数法 (标准方法)	三波数之和标准曲线法 (本文方法)	相对偏差 (%)		校正系数法 (标准方法)	三波数之和标准曲线法 (本文方法)	相对偏差 (%)
T-1	17.4	18.5	-3.1	S-1	0.08	0.07	6.7
T-2	9.73	9.82	-0.5	S-2	0.11	0.12	-4.3
T-3	87.9	90.9	-1.7	S-3	0.09	0.1	-5.3
T-4	104	94.8	4.6	S-4	0.67	0.65	1.5
T-5	374	393	-2.5	S-5	0.88	0.92	-2.2
T-6	646	689	-3.2	S-6	0.79	0.84	-3.1
T-7	1235	1304	-2.7	S-7	1.25	1.18	2.9
T-8	1647	1723	-2.3	S-8	1.34	1.26	3.1
T-9	5386	5839	-4.0	S-9	1.87	1.67	5.6
T-10	20880	22342	-3.4	S-10	2.07	2.14	-1.7

注:相对偏差=(推荐方法测定值-两次测定值的平均值)/两次测定值平均值×100%。

参考 HJ 1051—2019 中土壤平行样的相对偏差 ≤30%、HJ 637—2018 中水样实验室内标准偏差的范围为 0.8%~13%,测试结果满足要求,因此三波数吸光度之和标准曲线法可作为实际测定石油类总量的方法。

3 结论

本文建立了三波数之和标准曲线法计算环境样品中石油类总量的方法。依据标准曲线法原理和常见油品红外谱图,对红外分光光度法测定石油类的三个波数处的吸光度进行排列组合,组建出 5 种标准曲线法计算已知含量的 5 种油品,并进行结果比对,表明三波数之和标准曲线法包含的波数全面,结果更接近实际配制值,是标准曲线法中的最佳计算方法。再经过芳香烃占比试验和实际样品验证,表明本文方法在芳香烃占比小于 50%时,与校正系数法结果相一致,能满足石油类污染的测定需求。

三波数之和标准曲线法的建立,解决了标准曲线法在红外分光光度法测定石油类总量中的应用难题,突破了单波数标准曲线法的局限性,同时具有简单、方便、准确等特点,是对现行校正系数法的有益补充。但对于芳香烃占比大于 50%的石油类污染,计算结果偏差较大,需进一步探讨研究。

4 参考文献

[1] 李国欣,雷征东,董伟宏,等. 中国石油非常规油气开发进展、挑战与展望[J]. 中国石油勘探, 2022, 27(1):1-11.

Li G X, Lei Z D, Dong W H, et al. China's oil reserves

- progress, challenges and prospects of unconventional oil and gas development of CNPC [J]. *China Petroleum Exploration*, 2022, 27(1): 1-11.
- [2] Ahmed O E, Mahmoud S A, Mousa A E M. Aliphatic and poly-aromatic hydrocarbons pollution at the Drainage Basin of Suez Oil Refinery Company [J]. *Current Science International*, 2015, 4(1): 27-44.
- [3] 李照, 许玉玉, 张世凯, 等. 海洋溢油污染及修复技术研究进展 [J]. *山东建筑大学学报*, 2020, 35(6): 69-75.
Li Z, Xu Y Y, Zhang S K, et al. Research progress of marine petroleum pollution and remediation technology [J]. *Journal of Shandong Jianzhu University*, 2020, 35(6): 69-75.
- [4] 魏祥. 土壤石油污染的危害及现状分析 [J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(4): 120-122.
Wei Y. The harm and present situation of soil oil pollution [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(4): 120-122.
- [5] 张道来, 刘娜, 朱志刚, 等. 山东半岛典型海岸带多环芳烃分布特征、来源解析及风险评估 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35(5): 521-529.
Zhang D L, Liu N, Zhu Z G, et al. Distribution, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from typical coast of Shandong Peninsula [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(5): 521-529.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 黄勇, 王安婷, 袁国礼, 等. 北京市表层土壤中 PAHs 含量特征及来源分析 [J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 54-65.
Huang Y, Wang A T, Yuan G L, et al. The content characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the topsoil of Beijing City [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 54-65.
- [9] 张厚福. 石油地质学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1999: 20.
Zhang H F. *Petroleum geology* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1999: 20.
- [10] 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: 1-13.
- [11] 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.
- [12] 段小燕, 管雪丽, 吐拉别克·吐逊江. 测定地表水中石油类的方法比较 [J]. *干旱环境监测*, 2021, 35(4): 167-170.
Duan X Y, Guan X L, Tulabieke T X J. Comparison of methods for determining petroleum oils in surface water [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2021, 35(4): 167-170.
- [13] 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 (C10~C40) [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 hydrocarbons (C10-C40) in soil with rapid solvent extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(7): 827-831.
- [14] 曹敛, 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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估[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.
- [18] 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 J H, Wang P, Li W L, 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.
- [19] 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.
- [20] 韩文靖, 王小书. 表面活性剂淋洗技术在含油土壤污染治理中的应用[J]. 当代化工, 2021, 50(3): 558-561, 566.
- Han W J, Wang X S. Research on the application of surfactant leaching technology in the treatment of oily soil pollution [J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(3): 558-561, 566.
- [21] 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.
- [22] 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): 388-392.
- 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): 388-392.
- [23] 王玉纯, 林大泉. 用红外分光光度法测定水体中石油烃含量的研究[J]. 石油化工环境保护, 1988(2): 53-57.
- Wang Y C, Lin D Q. Determination of petroleum hydrocarbon content in water by infrared spectrophotometry [J]. Petrochemical Environmental Protection, 1988(2): 53-57.
- [24] 刘廷良, 刘京, 齐文启, 等. 水中石油类分析方法的现状[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 58-60.
- Liu T L, Liu J, Qi W Q, et al. Introduction of oil analysis methods for water and wastewater [J]. Research of Environmental Sciences, 2000, 13(5): 58-60.
- [25] 杨斌, 刘景龙, 郭艳. 红外分光光度法测定石油类标准溶液稳定性的探讨[J]. 广州化学, 2020, 45(5): 65-68.
- Yang B, Liu J L, Guo Y. Determination of mercury in water by atomic fluorescence spectrometry under the different working temperature [J]. Guangzhou Chemistry, 2020, 45(5): 65-68.
- [26] 梁庆勋, 叶洋宏. 红外分光光度法测定水中石油类手工分析方式与全自动分析方式比对研究[J]. 广东化工, 2021, 48(6): 127-128.
- Liang Q X, Ye Y H. Comparison of manually and automatic mode for determination of petroleum pollutants in water by infrared spectrophotometry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(6): 127-128.
- [27] 马宏伟. 红外分光光度法测定水中石油类探讨[J]. 环境科学导刊, 2011, 30(1): 87-88.
- Ma H W. Study on the determination of petroleum oil in the water [J]. Environmental Science Survey, 2011, 30(1): 87-88.
- [28] 杨丹丹, 姚亮, 雷世勇. 《水质 石油类和动植物的测定》新旧标准比较[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(4): 116-119.
- Yang D D, Yao L, Lei S Y. Comparison between the new and old version of "Water Quality - Determination of petroleum oils and animal and vegetable oils" [J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(4): 116-119.

An Infrared Standard Curve Method for Calculating the Total Amount of Petroleum in Environmental Samples

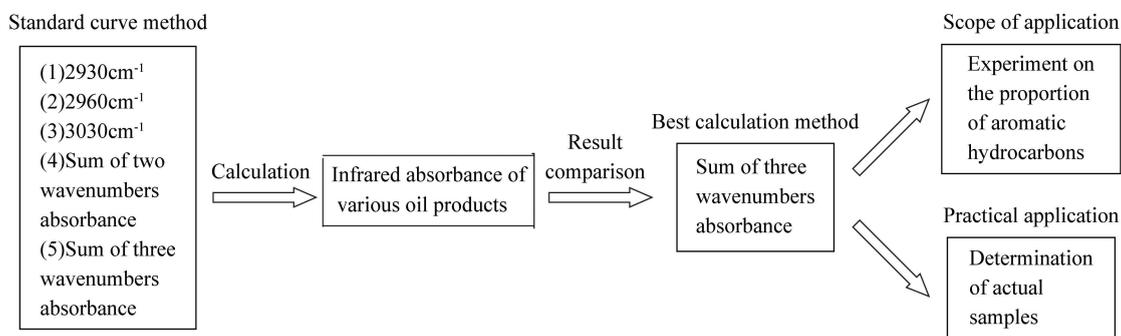
AN Caixiu^{1,2}, LIU Shuhong^{1,2*}, SHI Huiqing^{1,2}, YANG Lijuan^{1,2}, HE Yantao^{1,2}, CHEN Yang^{1,2}

(1. Hebei Research Center for Geoanalysis, Baoding 071051, China;

2. Hebei Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding 071051, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The sum of the three-wave numbers absorbance standard curve method expands the application scope of calculating the total amount of petroleum.
- (2) Five standard curve methods are established through the absorbance of three-wave numbers, and the best calculation method is established by calculating five formulated oil products.
- (3) The sum of the three-wave numbers absorbance standard curve method is easy to understand and operate, the minimum detectable mass concentration is 1mg/L.



ABSTRACT

BACKGROUND: Petroleum oil is one of the necessary indicators for environmental monitoring, which mainly exists in the form of hydrocarbons. Therefore, infrared spectrophotometry is one of the most reliable methods to determine the total amount of petroleum oil. At present, there are two methods for the determination of petroleum by infrared spectrophotometry, which are the three-wave number correction coefficient method and the non-dispersive single wave number standard curve method. The correction coefficient method has many calculation steps and a heavy workload; the single wave number standard curve method does not specify which wave number to use for calculation or is abandoned due to the limited scope of application.

OBJECTIVES: To establish a simple standard curve method for calculating the total amount of petroleum.

METHODS: Five kinds of oils were scanned by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The absorbance of the three scanning wavenumbers was arranged and combined to obtain five standard curve methods. After comparing the calculated concentration with the prepared concentration, the standard curve method of the sum of three-wave number absorbance was established.

RESULTS: When the proportion of aromatic hydrocarbons was less than 50%, the calculation results of this method were consistent with those of the correction coefficient method. The precision of this method was 5.9%–8.0%, and the recovery rate of standard addition was 76.4%–98.2%, which meets the requirements of China's petroleum pollution determination and environmental standards.

CONCLUSIONS: This method expands the application scope of the standard curve method. It is simple and easy to understand and has strong operability. It is a useful supplement to the correction coefficient method.

KEY WORDS: environmental samples; total amount of petroleum; infrared spectrophotometry; standard curve method of the sum of three wavenumbers