

# 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>) 影响因素分析

李慧慧 段旭 何峻 (陕西地矿实验研究所, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 对影响快速溶剂萃取——气相色谱法测定土壤中石油烃准确性的样品粒度、样品净化、优化气相色谱条件和柱流失与柱补偿等因素进行了分析对比, 提出了提高石油烃测定准确度的控制因素。

**关键词:** 快速溶剂萃取——气相色谱法; 石油烃; 测定

### 0 引言

土壤中石油烃测定方法比较多, 前处理方法有超声提取、微波提取、振荡提取、索氏提取等, 可以结合气相色谱仪或气相色谱质谱仪来检测, 此外, 还有重量法、光度法、红外法、紫外法和荧光法等, 相比之下, 快速溶剂萃取——气相色谱法用来测土壤中的石油烃, 具有经济、高效、环保的优点, 为了进一步探究此法测试结果的准确性, 通过控制样品粒度、溶剂选择等几种因素, 分析提出石油烃测定准确度的控制因素。

### 1 实验方法

取出于 4℃ 以下密封避光保存的土壤样品, 将其中的杂物挑除干净, 经冷冻干燥机冻干后, 称取土壤样品 10.00g, 将其置于玛瑙研钵中研磨成均匀的颗粒, 与硅藻土混匀后, 全部装入萃取池中, 于快速溶剂萃取仪中萃取。萃取液经全自动氮吹浓缩仪初浓缩至 1mL 左右, 然后用固相净化装置净化, 净化后的收集液浓缩定容至 1mL, 上机待测。

### 2 影响因素实验

针对样品粒度、净化、对色谱条件优化和色谱柱柱流失等重要因素, 分别进行了实验对比, 分析各因素的影响, 选择测定准确度的控制因素。

#### 2.1 样品粒度影响

称取三份冻干后的同一土壤样品 10.00g, 分别研磨均化成 5 目、18 目、80 目的颗粒, 然后将其分别与硅藻土均匀混合, 加入相同量的加标溶液, 上快速溶剂萃取仪进行萃取, 样品粒度影响结果见图 1。图 1 表明, 样品粒度越细, 石油烃回收率越高, 但 18 目以后石油烃回收率提高缓慢, 60 目样品与 18 目样品相比, 石油烃回收率相差很小, 确定土壤样品最佳粒度为 18 目。

#### 2.2 净化影响

在实际工作中, 尤其是样品量特别大时候, 对有机样品溶液不净化, 会节省很多的人力和时间。净化这一步骤到底该不该省去? 针对这一问题, 对两份相同的加标溶液进行净化处理实验, 一份净化, 一份不净化, 净化处理实验结果见图 2。通过图 2 对比表明, 未净化样

品色谱图在约 8min 和 10.5min 处存在其他物质的干扰, 而净化的样品色谱图干扰小。

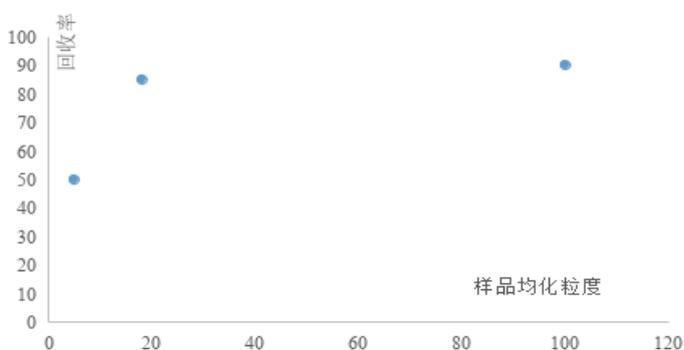


图 1 样品均化粒度影响结果图

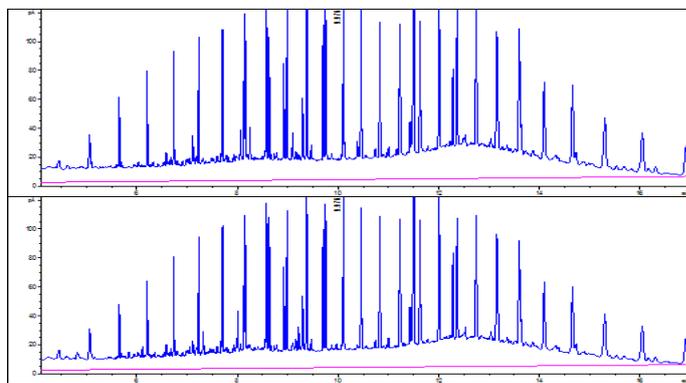


图 2 样品经净化和不经净化的对比图 (上图为未净化样品色谱图)

#### 2.3 色谱条件优化影响

石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 存在 31 个峰, 为了使所有峰独立且完整的出现, 需要对色谱条件进行优化。

采用程序升温, 起始温度过低, 会延长分析时间, 起始温度过高, 会影响低沸点溶质的分离, 升温速率过低, 会延长导致高沸点溶质的分析时间, 升温速率过高, 会导致峰间距变小, 影响分离度。适当的气化室温度, 既能保证样品迅速且完全气化, 又不会引起样品分解, 一般情况下, 气化室温度比柱温高 30-70℃, 或比样品

组分中最高沸点高 30–50℃。重复进样时，峰形正常，峰数不变，重现性好，说明气化室温度适当。经优化后，气相色谱条件为：

① 升温程序：60℃ 保持 1min，以 25℃/min 升至 290℃，保持 1min，以 30℃/min 升至 320℃，保持 21min；

② 气化室温度 320℃；

③ 载气流速 1.2mL/min；

④ 不分流进样；

⑤ 尾吹气流速 10mL/min。图 3 为气相色谱条件优化后的标准色谱图，石油烃峰型尖锐，强度大，不会出现峰重叠的情况。

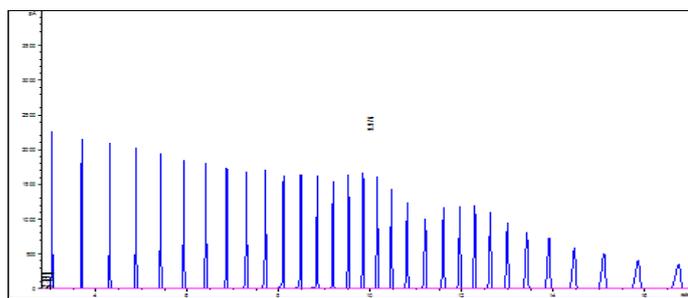


图 3 优化后的标准色谱图

#### 2.4 柱流失与柱补偿影响

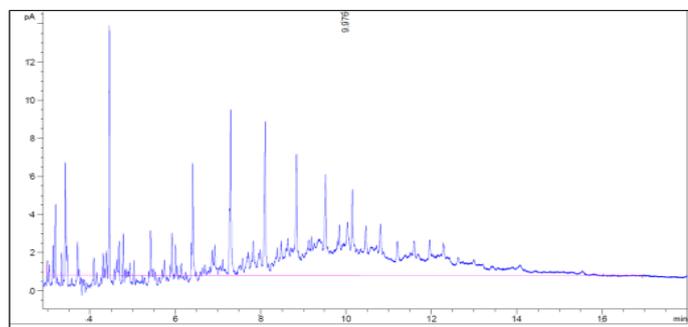


图 4 开展柱流失和柱补偿结果图

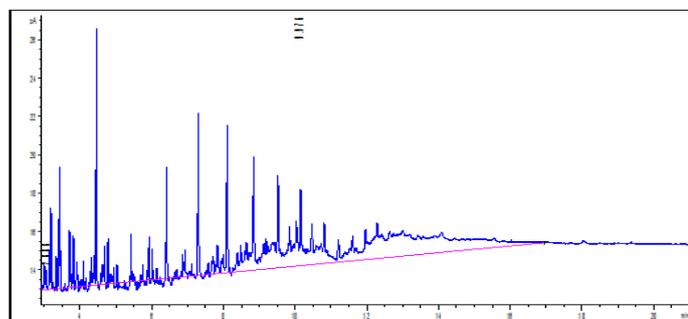


图 5 未开展柱流失和柱补偿结果图

石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 包含了 C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> 多种同分异构体，用一种分析方法对所有复杂的混合物全部定量很难实现，所以，定量方法选择峰面积加和，其保留时间比较

长，测定石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 时柱温较高，会存在色谱柱流失现象，柱流失会影响基线波动，从而影响定量计算。针对这一问题，选取两份相同加标样品进行实验，第一份做柱流失和柱补偿，第二份不做柱流失和柱补偿。在定量计算时，利用软件中样品的数据信号扣除柱流失信号即可，选用柱补偿曲线实现柱补偿。实验结果结果见图 4 和图 5，图 4 为开展过柱流失和柱补偿结果图，基线平直；图 5 未开展柱流失和柱补偿结果图，基线发生波动。通过开展柱流失和柱补偿，消除基线波动而产生的误差，使定量计算不受影响。

#### 3 实验与对比结论

通过以上实验与分析，对快速溶剂萃取——气相色谱法测定土壤中石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的上述四种重要因素影响总结如下：

① 将样品颗粒均化成 18 目的方案较优，粒度过大，导致提取不够充分，样品颗粒小，回收率提高不大，还会浪费人力和时间；

② 样品净化可以除去土壤中其他极性化合物对石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的干扰，鉴于土壤样品种类繁多，基质复杂，石油烃含量不一，其净化过程不可省去；

③ 气相色谱条件经优化后，提高了分离度，使气相色谱峰型尖锐，强度大，不会出现峰重叠情况；

④ 图四和图五结果表明，柱流失与柱补偿对气相色谱图的处理，调节了基线波动对结果所带来的误差，柱流失和柱补偿会影响基线波动，从而影响定量计算，测定土壤不能缺少，运用气相色谱仪工作测定石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 时，建立柱补偿曲线，每周作一次柱流失，柱补偿曲线和柱补偿每次都得作。

通过上述几个重要因素控制，可有效提高快速溶剂萃取——气相色谱法测定土壤中石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 结果的准确性，为建设用地土壤污染风险管控评价提供精准依据。

#### 参考文献：

- [1] 姜岩, 伍涛, 张贤明. 土壤中石油烃预处理及含量分析方法研究进展 [J]. 土壤, 2015, 47(3): 461-465.
- [2] 王如刚, 王敏, 牛小伟, 等. 超声-索氏萃取-重量法测定土壤中总石油烃含量 [J]. 分析化学, 2010, 38(3): 417-420.
- [3] 杨励君. 石油烃测定方法和标准使用建议 [J]. 江西科学, 2019(37): 4.
- [4] 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).

#### 作者简介：

李慧慧 (1990-), 女, 从事矿产地质和环境样品测试工作。