

文章编号:1673-5005(2012)02-0182-04

# 含水介质中石油类含量测定的改进技术

郑西来<sup>1</sup>, 梁春<sup>2</sup>, 张俊杰<sup>1</sup>, 岳峰<sup>3</sup>, 刘建华<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 青岛市城市规划设计研究院, 山东 青岛 266071;  
3. 济南市市政工程设计研究院, 山东 济南 250101)

**摘要:**通过引入油烘干损失系数 $\lambda$ , 推导并建立含水介质中石油类含量的新计算公式, 并据此对传统测量方法进行改进。结果表明, 改进后的测定方法可准确测定石油污染含水介质的干固体质量和石油含量;  $\lambda$  值因石油的种类、含水介质的类型而异, 柴油在粗砂中的烘干损失系数约为0.66, 测量误差仅约为0.4%, 远低于现有方法测量误差, 且不受石油挥发性和含量的影响。

**关键词:**含水介质; 石油含量; 油烘干损失率; 测定方法

**中图分类号:** X 53      **文献标志码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1673-5005.2012.02.031

## An improved technique for determination of oil content in water-bearing medium

ZHENG Xi-lai<sup>1</sup>, LIANG Chun<sup>2</sup>, ZHANG Jun-jie<sup>1</sup>, YUE Feng<sup>3</sup>, LIU Jian-hua<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;  
2. Qingdao Urban Planning & Design Research Institute, Qingdao 266071, China;  
3. Jinan Municipal Engineering Design and Research Institute, Jinan 250101, China)

**Abstract:** A new computational formula was deduced and created to calculate oil content in water-bearing medium through introducing oil drying loss ratio. The results show that this improved formula can measure dry medium solid mass and oil content in petroleum-contaminated water-bearing medium accurately. The value of oil drying loss ratio varies depending on types of oil and water-bearing media. The oil drying loss ratio in coarse sand contaminated by diesel oil is 0.66. The relative error of the new method is about 0.4%, which is far below the relative error of existing methods. Moreover, the measurement accuracy of the new method is not influenced by oil volatility and oil content.

**Key words:** water-bearing medium; oil content; oil drying loss rate; measurement technique

石油类有机污染物可通过包气带污染土壤和地下水, 破坏生态系统, 威胁人体健康<sup>[1-3]</sup>。石油类有机物对土壤和地下水污染机制<sup>[4-7]</sup>和治理方法<sup>[8-10]</sup>的研究已成为当前国际水资源领域的前沿课题。土壤中石油类有机物的定量分析主要采用重量法、红外法、比浊法、紫外法、荧光法、气相色谱法等<sup>[1]</sup>, 目前采用较多的是萃取-紫外分光光度法, 即先将土样中的石油类物质萃取出来, 然后测定萃取液中的石油质量, 计算萃取出的石油质量与该土样干固体质量之比<sup>[11-14]</sup>, 这种方法可以较准确地测定从含水介质中萃取出的石油质量。但是, 由于石油污染含水介质中同时存在石油和水, 在烘干过程中油、水会共同挥发, 使

得含水介质的干固体质量难以测定。直接将烘干后的污染土样质量近似作为土样干重, 或是将烘干后土样与萃取出石油的质量之差作为土样干重<sup>[15-17]</sup>, 会产生测量误差。笔者基于传统的萃取-紫外分光光度法, 对其步骤进行改进和完善, 并对含水介质中石油含量的计算公式进行重新推导, 建立一种简单可靠的含水介质中石油含量测定方法。

## 1 计算公式

### 1.1 现有公式

通常情况下, 土壤含油量指的是土壤中的石油质量分数, 即单位干土样中所含石油类的质量。直

收稿日期: 2011-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40872150)

作者简介: 郑西来(1959-), 男(汉族), 河南洛阳人, 教授, 博士生导师, 研究方向为地下水污染过程与修复技术、水资源利用与保护。

接将烘干后的污染土样质量近似作为土样干重<sup>[16]</sup>,然后计算土样含油量。若土样中的石油类挥发性极强(如汽油),烘干后土样中的石油类几乎全部挥发,则以下公式(简称“方法1”)可以近似表征土样中的含油量:

$$w = m_o / m_d \approx m_o / m_r, \quad (1)$$

式中, $w$ 为含水介质中石油质量分数; $m_o$ 为含水介质中的石油质量,mg; $m_d$ (不包括石油类污染物的质量)为石油污染含水介质的干固体质量,g; $m_r$ 为烘干后的石油污染含水介质质量,g。

将烘干后的土样质量与萃取出的石油质量之差作为土样干重<sup>[17]</sup>,然后计算土样含油量。若土样中的石油类挥发性极低(如机油),烘干后,油几乎全部残留在土样中,则以下公式(简称“方法2”)可以近似表征土样中含油量:

$$n = m_o / m_d \approx m_o / (m_r - m_o). \quad (2)$$

以上2种计算方法仅适用于石油挥发性极强或极弱条件,若含水介质中石油类挥发性一般,烘干后有部分石油组分残留在介质中,则会导致介质干重的计算误差较大。

## 1.2 新计算公式

基于传统的萃取-紫外分光光度法,对石油污染含水介质中含油量的计算公式重新推导如下:

$$w = m_o / m_d, \quad (3)$$

$$m_o = c_o V / \eta. \quad (4)$$

式中, $c_o$ 为萃取液中的石油质量浓度,g/L; $V$ 为萃取液体积,L; $\eta$ 为回收率。

烘干后的石油污染含水介质质量包括介质的干固体质量和残留的石油类质量。通过引入油烘干损失系数 $\lambda$ ,来计算残留的石油类质量,然后再利用差减法,即可计算得到准确的介质干固体质量 $m_d$ 。

$$m_r = m'_o + m_d = m_o(1-\lambda) + m_d, \quad (5)$$

$$m_d = m_r - m_o(1-\lambda). \quad (6)$$

式中, $m'_o$ 为介质烘干后残留的石油类质量,mg; $\lambda$ 为油烘干损失系数。

最后,将式(4)、(6)代入式(3)中,得到含水介质中石油质量分数的数学表达式

$$w = \frac{c_o V / \eta}{m_r - m_o(1-\lambda)}. \quad (7)$$

## 2 测定方法改进

通过测定油烘干损失系数 $\lambda$ ,获得烘干后含水介质中的石油类残留量和含水介质的干固体质量,进而可准确计算含水介质中石油类含量。试验以石油醚超声萃取-紫外分光光度法为例。

### 2.1 仪器设备

仪器包括:超声振荡器,KQ-100(昆山市超声仪器有限公司);中速离心机,TDL-5-A(上海安亭科学仪器厂);紫外可见分光光度计,752N(上海精密科学仪器有限公司)。

### 2.2 测定步骤

#### 2.2.1 测定含水介质中的石油类总质量 $m_o$

(1) 绘制油标准曲线。对于未知污染油种类的含水介质,可以采用介质中的提取油作为标准油。对于已知污染油种类,可直接采用该油品作为标准油。

油标准曲线绘制方法:将标准油0.1000 g用石油醚溶解并定容至100 mL,此液为1 g/L油的标准储备溶液。从中吸取10 mL,再稀至100 mL,为0.1 g/L的油标准溶液。然后分别吸取0.1、0.2、0.4、0.8、1.6、5.0和8.0 mL油标准溶液于10 mL的具塞比色管中,并用石油醚稀释至刻度,此标准系列为1、2、4、8、16、50、80 mg/L。按样品测定的仪器条件,进行紫外光谱扫描,确定最大吸收波长。用1 cm石英比色皿,以纯石油醚为参比,测定标准系列的吸光度,绘制校准曲线。

(2) 超声波萃取<sup>[16-17]</sup>。称取一定质量的石油污染含水介质,置于具塞三角瓶中,加入约10 mL蒸馏水使待测介质浸没于水中。将三角瓶置于超声器水浴中5 min,使石油污染多孔介质得到较好的分散。然后,加入15 mL分光纯石油醚超声萃取15 min,将萃取液转移到离心管中后,再次加入15 mL石油醚重复萃取一次。最后,将全部萃取液置于同一离心管(50 mL)中,离心10 min。

(3) 测定萃取液中的石油类质量。从离心管中吸取一定体积的上层石油醚溶液于10 mL比色管中,用石油醚稀释定容。用紫外分光光度计测定石油醚溶液吸光度,然后根据油标准曲线计算石油醚溶液中的油质量浓度 $c_o$ ,再与石油醚萃取体积相乘,即可得到所萃取的石油质量。

(4) 测定回收率 $\eta$ 。配制已知石油质量的含水介质样品,按步骤(2)、(3)测定萃取出的石油质量,并计算超声萃取含水介质中石油的回收率 $\eta$ 。

(5) 计算含水介质中的石油类总质量 $m_o$ 。计算萃取石油质量与回收率之比,即为含水介质中石油类总质量 $m_o$ 。

#### 2.2.2 测定含水介质的干固体质量 $m_d$

(1) 测定烘干后的石油污染含水介质质量 $m_r$ 。另取一份相同质量的油污含水介质,在105℃条件下烘干24 h后,在干燥箱中冷却至恒重,然后称重获得 $m_r$ 。

(2) 测定油烘干损失系数 $\lambda$ 。首先,将清洁含水

介质烘干后,分别加入不同质量  $m_0$  的待测标准油,配制不同含油量的系列样品。然后,测定不同含油量的含水介质在烘干前后的质量  $m_1$ 、 $m_2$ ,二者差值即为油品挥发损失的质量  $w_0$ 。最后,计算含水介质在不同含油量下石油质量  $m_0$  与烘干挥发的石油质量  $w_0$  的比值  $\gamma$ ,则  $\gamma$  在不同含油量条件下的算术平均值即可视为油烘干损失系数  $\lambda$ 。

(3) 计算含水介质的干固体质量  $m_d$ 。将测得的  $m_0$ 、 $m_2$  和  $\lambda$  代入式(6),计算含水介质的干固体质量  $m_d$ 。

2.2.3 计算含水介质中石油含量

计算  $m_0$  和  $m_d$  之比,则为含水介质中石油质量分数,即单位干固体质量中的石油质量。

3 测定结果与检验

对已知石油含量的含水介质,分别采用改进前后的超声萃取-紫外分光光度法测定其石油含量,并对测定结果进行比较与检验。

表1 不同含油量下含水介质的计算参数测定结果

Table 1 Calculating parameters of oil-contaminated water-bearing medium with different oil contents

实际石油质量分数/ $10^{-5}$	样品序号	烘干前样品质量 $m_1/g$	烘干后的样品质量 $m_2/g$	石油醚萃取液中柴油质量浓度 $c_0/(g \cdot L^{-1})$	石油醚体积 $V/mL$	回收率 $\eta/\%$	萃取石油总量 $m_0/g$	油烘干损失系数 $\lambda$
2	1	11.02	10.05	6.35			0.1993	
	2	10.46	9.53	6.04			0.1896	
	3	11.88	10.85	6.84			0.2146	
8	1	11.58	10.19	25.40	30	95.6±1.8	0.7970	0.66
	2	11.37	9.95	24.89			0.7810	
	3	12.87	11.32	28.18			0.8840	
14	1	12.94	11.08	47.21			1.4815	
	2	13.67	11.65	49.92			1.5665	
	3	14.66	12.51	53.53			1.6798	

3.3 计算结果检验

方法1、方法2和本文方法的计算结果与误差对比见表2。

表2 改进方法与传统方法的测定计算结果对比

Table 2 Measuring results of oil contents of water-bearing medium in different methods

实际值/ $10^{-5}$	样品序号	本文方法		方法1		方法2	
		测定值/ $10^{-5}$	相对误差/ $\%$	测定值/ $10^{-5}$	相对误差/ $\%$	测定值/ $10^{-5}$	相对误差/ $\%$
2	1	1.996	0.19	1.993	0.86	2.023	1.14
	2	2.002	0.12	1.989	0.56	2.029	1.46
	3	1.992	0.41	1.978	1.09	2.018	0.91
8	1	8.036	0.45	7.822	2.22	8.486	6.07
	2	8.065	0.81	7.850	1.87	8.519	6.48
	3	8.025	0.31	7.812	2.35	8.474	5.92
14	1	14.008	0.05	13.371	4.49	15.435	10.24
	2	14.091	0.65	13.447	3.95	15.536	10.97
	3	14.070	0.50	13.428	4.08	15.511	10.79

3.1 供试材料

试验选取砂性土作为代表性含水介质,取自临淄区附近河床。根据地矿部 DT-92 规程中的土粒度分类,该砂性土属于粗砂。通过分析发现,现有方法对土壤中一般挥发性油品含量的测量误差较大。因此,检验试验选取挥发性适中的 0# 柴油,由齐鲁石化公司提供。

供试柴油污染粗砂采用人工配制。首先,称取 3 份 100 g 烘干后的粗砂,加入 8 g 去离子水混合均匀。然后,配制高、中、低 3 种不同的含油量,即分别在粗砂中加入 2、8 和 14 mg 柴油并混合均匀,使其石油含量为  $2 \times 10^{-5}$ 、 $8 \times 10^{-5}$  和  $1.4 \times 10^{-4}$ 。

3.2 计算参数测定结果

对已知含油量的粗砂进行测定,各含油量条件下分别取 3 个平行样。试验测得柴油烘干系数约为 0.66,超声波萃取粗砂中石油的平均回收率为 95.6%,石油醚萃取液体积为 30 mL,其他主要计算参数的测定结果见表 1。

从表 2 可以看出:方法 1 和方法 2 测定加标样品石油含量的相对误差较大,而采用本文方法所得结果的相对误差很小;随着含水介质中石油类含量的提高,原有方法的测量误差显著增大,而采用本文方法所得结果不受含油量的影响,误差变化小。

4 结论

(1) 引入油烘干损失系数  $\lambda$ ,重新推导并建立含水介质中石油含量的计算公式,可准确计算介质干固体质量和石油质量分数。该公式中各项物理意义明确,便于理解与使用。

(2) 油烘干损失系数  $\lambda$  是准确测定含水介质中石油含量的关键, $\lambda$  值会因石油的种类、含水介质的类型而异。本试验测得柴油在粗砂中的烘干损失系数约为 0.66。

(3) 本文方法测量误差仅约为 0.4%,远低于现

有方法测量误差,且不受石油挥发性和含量的影响,可准确测定石油污染含水介质中的石油类含量。

#### 参考文献:

- [1] 郑西来,王秉忱.土壤-地下水系统石油污染原理与应用研究[M].北京:地质出版社,2004.
- [2] 岳战林,蒋平安.石油类污染物的特性及环境行为[J].石化技术与应用,2006,24(4):307-308.  
YUE Zhan-lin, JIANG Ping-an. Characteristic and environment behavior of oil pollutants[J]. Petrochemical Technology & Application (China), 2006,24(4):307-308.
- [3] 孙铁珩,李培军,周启星,等.土壤污染形成机理与修复技术[M].北京:科学出版社,2005.
- [4] 陈家军,支银芳,郑冰.非离子表面活性剂对两相系统毛细压力和饱和度关系的影响[J].水科学进展,2008,19(4):453-459.  
CHEN Jia-jun, ZHI Yin-fang, ZHENG Bing. Influence of a nonionic surfactant on the relationships between capillary pressure and saturation in two phase system[J]. Advances in Water Science, 2008,19(4):453-459.
- [5] 支银芳,陈家军.多孔介质两相系统毛细压力与饱和度关系试验研究[J].水科学进展,2007,18(2):151-157.  
ZHI Yin-fang, CHEN Jia-jun. Experimental study of relationship between capillary pressure and saturation in two-phase system in porous media [J]. Advances in Water Science, 2007,18(2):151-157.
- [6] JAMES T, MICHAEL F, RICHARD S, et al. Vadose-zone column studies of toluene (enhanced bioremediation) in a shallow unconfined aquifer[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2005,168(1/4):325-357.
- [7] 陈嫣,李广贺,张旭,等.石油污染土壤植物根际微生态环境与降解效应[J].清华大学学报:自然科学版,2005,45(6):784-787.  
CHEN Yan, LI Guang-he, ZHANG Xu, et al. Effect of petroleum biodegradation and rhizosphere microeco-system in phytoremediation of the polluted soil in oil field[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2005,45(6):784-787.
- [8] BENTO F M, CAMARGO F A O, OKEKE B C, et al. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bio-augmentation [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(9):1049-1055.
- [9] 曾玲玲,刘德福,张兴梅.石油污染土壤的微生物治理研究进展[J].生物技术通报,2006(6):48-51.  
ZENG Ling-ling, LIU De-fu, ZHANG Xing-mei. Study progress on microorganic remediation of petroleum-polluted soil [J]. Biotechnology Bulletin, 2006(6):48-51.
- [10] 赵勇胜.地下水污染场地污染的控制与修复[J].吉林大学学报:地球科学版,2007,37(2):303-310.  
ZHAO Yong-sheng. Groundwater pollution control and remediation[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2007,37(2):303-310.
- [11] 刘孝义,依艳丽.土壤物理学基础及其研究法[M].沈阳:东北大学出版社,1998.
- [12] 李纪云,李丽,冯成武.超声-紫外法测定土壤中石油类物质含量[J].石油大学学报:自然科学版,1999,23(6):82-83,93.  
LI Ji-yun, LI Li, FENG Cheng-wu. Determination of oil content in soil by supersonic extraction and ultraviolet-visible spectrophotometric method [J]. Journal of the University of Petroleum China (Edition of Natural Science), 1999,23(6):82-93.
- [13] 周武举.超声波提取-红外光度法测定土壤中石油类、动植物油含量的试验研究[J].安全与环境工程,2009,16(6):52-54.  
ZHOU Wu-ju. Determination of oil content in petroleum, animal and vegetable oils in soil by ultrasonic extraction-infrared photometric method[J]. Safety and Environmental Engineering, 2009,16(6):52-54.
- [14] 李钟玮,肖荣欣,张建华.两种萃取方法测定土壤中石油类的对比试验[J].黑龙江环境通报,2006,30(4):57-59.  
LI Zhong-wei, XIAO Rong-xin, ZHANG Jian-hua. Contrast experiment of oil content in soil by two extraction methods [J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2006,30(4):57-59.
- [15] MASHALAH Khamehchiyan, AMIR Hossein Charkhabi, MAJID Tajik. Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils [J]. Engineering Geology, 2007,89:220-229.
- [16] 童玲.石油污染多孔介质的水理和力学特征研究[D].青岛:中国海洋大学环境科学与工程学院,2008.  
TONG Ling. Study on water-physical and mechanical properties of oil-contaminated soils [D]. Qingdao: College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, 2008.
- [17] 李梅.多孔介质中石油的残留及其水理性质研究[D].青岛:中国海洋大学环境科学与工程学院,2008.  
LI Mei. Study on water-physical and oil residual of oil-contaminated soils [D]. Qingdao: College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, 2008.

(编辑 刘为清)