

水和土壤中二苯醚污染物紫外光度测定

钱文恒

(中国科学院环境化学研究所)

靳伟 李德平 徐瑞薇

(中国科学院土壤研究所)

二苯醚是用于合成纤维、合成橡胶和塑料工业生产中的有机载体，它常与联苯混合使用(73.5% 二苯醚、26.5% 联苯的混合物)，即所谓道生剂(Dourtherm)，又名二尼尔。二苯醚还是聚二苯醚树脂的原料。它具有特殊气味，也用于香料配剂。

在合成工业生产中，二尼尔常以蒸气逸漏扩散到空气中，造成污染。空气中允许的二苯醚含量不能超过7毫克/米³。在二苯醚生产过程中，也常因废水排放，引起河水污染，造成鱼虾绝迹。二苯醚比水重，容易沉积在底泥里污染河床。国内多次发生过以此种河泥作农业肥料而使农田严重受害的事故，因此迫切需要建立微量、可靠的二苯醚分析方法。

过去多采用显色比色法，此法干扰因素较多，尤其是联苯干扰不能排除^[1]。气相色谱虽能获得较好的色谱分离峰，但氢火焰离子化检测器灵敏度不够高，而且柱性能不稳定^[2]。因此目前尚无较好的分析方法。本方法则是利用二苯醚在紫外光波段(228毫微米；274毫微米)有特征吸收峰的特点，采用紫外分光光度法测定水、土壤中微量二苯醚污染。此法灵敏度较高，操作简便，联苯等有机物无干扰等优点。

原 理

二苯醚是相当稳定的化合物，不溶于水，易溶于乙醇、石油醚等有机溶剂中，在强酸、强碱下不分解。故含二苯醚的水和土壤样品

宜以有机试剂提取。前处理过程中，可用皂化、浓硫酸磺化步骤除去杂质，而获得二苯醚提取溶液。二苯醚溶液在紫外光区228毫微米处有一强吸收峰，在274和280毫微米处有较弱的吸收峰。228或274毫微米处吸收强度与样品浓度的关系遵循贝尔定律。因此，根据分析样品干扰因素的情况，可以任选228或274毫微米波长的光密度进行定量测定。

仪 器 和 试 剂

仪器：SPECORD UV VIS 紫外可见分光光度计，双光束，带塞1厘米石英比色杯；频率为200次/分的振荡器；250毫升分液漏斗；65毫米直径布氏吸滤漏斗；10厘米高、8毫米内径层析柱等玻璃仪器。

试剂：乙醇，石油醚(沸程30—60℃，用1厘米比色杯，以蒸馏水做空白对照，测定228和274毫微米处的透光率不小于90%)，浓硫酸，无水硫酸钠(用前于150℃左右烘烤)，二苯醚，联苯。试剂皆为分析纯。

方 法

土壤样品分析步骤：

称取风干土样(80目)20克，置于100毫升磨口锥形瓶中；加40毫升乙醇溶剂，振荡10分钟，用布氏吸滤漏斗过滤，锥形瓶及滤渣再用10毫升乙醇冲洗；滤液置入250毫升分液漏斗中，加10%氯化钠溶液100毫升、石油醚40毫升，振荡2分钟，静置分层，弃去

下层水相；石油醚层再加 50 毫升水，振荡 2 分钟（洗去少量乙醇），静置，弃去下层水相；然后向分液漏斗中石油醚层加浓硫酸 5 毫升，振荡 2 分钟，静置，弃去下层酸液；用蒸馏水 40 毫升洗石油醚一次；再将石油醚提取液通过无水硫酸钠层析柱，收集于 50 毫升容量瓶中，定容至刻度；最后进行分光光度测定，用纯石油醚或本底土样提取后的石油醚溶液做空白对照，记录下 228、274 毫微米处光密度，由光密度-浓度标准曲线，求土壤样品中二苯醚含量。

污水样品分析步骤：

取污水 200 毫升置于 500 毫升分液漏斗中，加 25 毫升石油醚，振荡 2 分钟，静置分层；将水层移入分液漏斗中，再用 25 毫升石油醚二次提取，振荡 2 分钟，静置，弃去水层；将两次提取的石油醚溶液合并，转入分液漏斗中，加浓硫酸 5 毫升，振荡 2 分钟，静置，弃去下层酸液；如石油醚层仍混浊，可再用 5 毫升浓硫酸磺化一次；用蒸馏水 40 毫升洗石油醚一次；而后石油醚提取液通过无水硫酸钠层析柱，收集于 50 毫升容量瓶中，定容至刻度，待紫外分光光度测定。

标准曲线制作及计算方法：

称取二苯醚标样 50 毫克，用石油醚（沸程 30—60℃）溶解，移至 100 毫升容量瓶中，定容至刻度。此母液浓度为 500ppm，保存于冰箱内。用移液管吸取母液，在容量瓶中配制成 2、6、10、14、20、50ppm 的二苯醚石油醚标准溶液。用 1 厘米石英比色杯，以石油醚（30—60℃）为参考液，在双光束紫外分光光度计上进行扫描测定。测定出各标准浓度样品在 228 和 274 毫微米处的光密度，以光密度为纵座标，浓度为横座标，绘制标准曲线。而后求出比吸收系数 K 。二苯醚标准溶液在冰箱里放置半年以内，其标准曲线的比吸收系数 K 值没有明显改变。

将未知含量样品提取液所测得的光密度代入以下公式：

$$C = \frac{E}{K} \cdot \frac{V}{m}$$

C ——待测样浓度(毫克/公斤)

E ——光密度

K ——比吸收系数(毫升/微克)

V ——测定样品定容后总体积(毫升)

m ——样品重量(克)

注：计算水样时，公式中 C 单位为毫克/升； m 为水样体积(毫升)

实验结果

一、二苯醚、联苯紫外分光吸收特征

文献 [3] 中曾报道二苯醚、联苯在不同溶剂中的吸收光谱图，一些数据列于表 1。

表 1 二苯醚、联苯紫外吸收特征谱

化合物	溶剂	最大吸收波长	
		第一波带(log ϵ)*	第二波带(log ϵ)
二苯醚	环己烷	226 (4.05)	273 (3.31)
二苯醚	乙醇	225 (4.05)	271 (3.31)
二苯醚	H ₂ O	220 (3.94)	270 (3.1)
二苯醚	浓 H ₂ SO ₄	250 (4.25)	290 (3.1)
联苯	乙醇	248 (4.2)	

* 括号内为吸光系数。

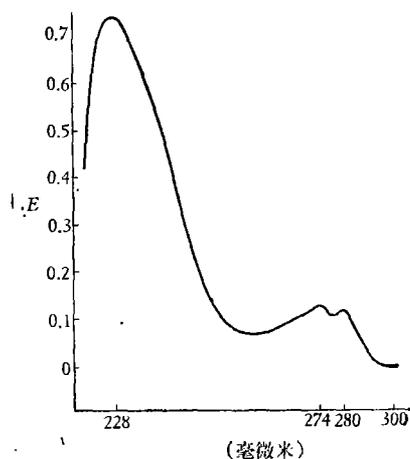


图 1 二苯醚/石油醚吸收光谱

用本方法测得的二苯醚吸收光谱图示于图 1。

二苯醚浓度与特征波长光密度的关系曲线绘于图 2、图 3。

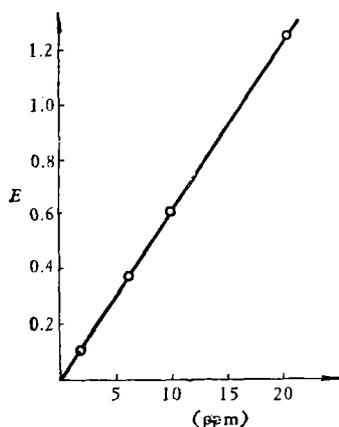


图 2 二苯醚标准曲线 (228 毫微米)

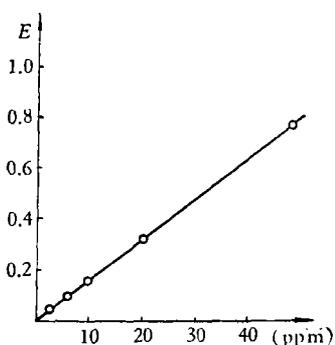


图 3 二苯醚标准曲线 (274 毫微米)

二、联苯干扰

联苯紫外吸收峰为 248 毫微米, 介于二苯醚两吸收谱带之间。含联苯与无联苯杂质的二苯醚样品, 紫外光度测定的结果列于表 2。

表 2 联苯对二苯醚干扰

二苯醚浓度 (ppm)	光 密 度		二苯醚 (加 2ppm 联苯) 浓度 (ppm)	光 密 度	
	225 毫微米	274 毫微米		228 毫微米	274 毫微米
20	1.40	0.24	20	1.52	0.34
10	0.70	0.12	10	0.70	0.20
2	0.18	0.03	2	0.18	0.08

从表中看出, 联苯在 2ppm 以下, 对 228

毫微米吸收峰无明显干扰, 而对 274 毫微米吸收峰有干扰, 使结果偏高。因此, 当存在联苯时, 应选择 228 毫微米吸收峰作为定量测定。

三、土壤样品提取回收率

苏州西项未污染的风干土样, 加入已知量的二苯醚, 摇匀过夜。土样用前述分析步骤提取, 回收率数据见表 3。由表 3 看出土样浓度以 5 ppm 到 50ppm 回收率均在 90% 以上。

表 3 土壤样品中二苯醚的回收率

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
土壤浓度 (ppm)	5	10	10	25	25	50	50
20克土含二苯醚总量(微克)	100	200	200	500	500	1000	1000
紫外测定土壤中含量(微克)	100	190	200	440	490	850	950
回收率(%)	100	95	100	88	98	85	95

四、污水测定实例

苏州溶剂厂二苯醚车间废水, 经治理后, 用本法测定, 获得的紫外分光扫描谱图示于图 4。用 228 和 274 毫微米处的光密度, 计算所得的污水中的含量, 两者一致, 表明废水样品中无明显干扰物影响。

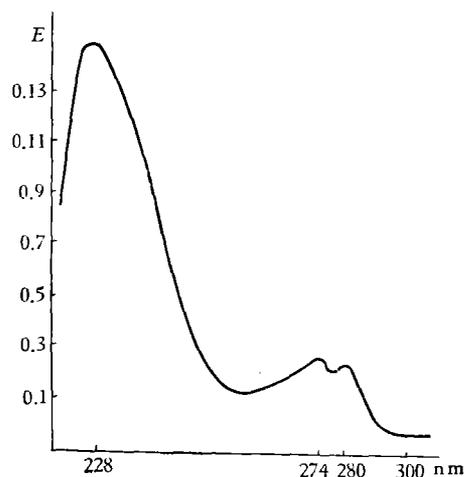


图 4 污水的紫外分光光谱图

五、土壤测定实例

1977年4月苏州地区杨园公社,将含高浓度的污泥,作为肥料施到田里,造成了数百亩水稻严重受害。我们监测了杨园公社西项大队土壤中二苯醚的持留情况,表4是两次测量结果。

表4 土壤二苯醚含量实测持留情况

日期	西顷一队1号	西顷一队2号	西顷四队1号
1977.9.8	20ppm	20ppm	50ppm
1978.4.24	6.8ppm	8.7ppm	8.0ppm

从监测结果来看,受害半年后土壤中大部分二苯醚已降解,该地区土壤中二苯醚浓度已不致对稻田及长势产生明显影响,这与田间观察的实际情况一致。

土壤加入浓度为50ppm二苯醚盆钵培养试验(土壤中降解试验)测定结果列于表5。结果说明二苯醚随时间变化而有规律地消失,一个半月后持留量仅为20%,二个月后测定值为零。

表5 二苯醚降解盆钵试验测定实例

编号	测定日期	测定值(ppm)
I	1979.3.24	50 (起始浓度)
II	4.2	29.8
III	4.16	19.2
IV	5.9	11.4
V	5.21	0

六、测定范围及精确度

在上述操作条件下,标准溶液的紫外分光光度最低检测浓度为1ppm,土壤样品最低检测浓度2.5ppm。更低含量的样品可采用浓

缩法作预处理后进行测定。加500微克二苯醚于20克土壤中,测量提取液的228毫微米波长处的光密度,五次结果的相对偏差为±5.7%。

讨 论

本方法利用二苯醚的紫外特征吸收峰及其化学稳定性,在水、土壤样品的处理过程中通过皂化、磺化作用纯化样品。在我们遇到的样品中,经磺化处理即得较纯样品溶液。土壤中的杂质,因用本底土壤提取液作空白对照,故能将测定波长处的干扰抵销,因此方法比较简便,干扰少。如用石油醚作为参考溶液,290毫微米以后的光密度不能完全回到基线位置,在计算测定波长处光密度时,应扣除基线偏离。

对于含干扰物质(如芳烃)较多的样品,如经本法处理,在228毫微米吸收峰仍有干扰,则可选用274毫微米吸收峰作为定量测定。

30—60℃石油醚较易挥发,可考虑用脱芳烃的己烷代替

关于回收率数据,我们仅采用西项大队土壤预先加入二苯醚而获得。其他土壤未作试验。

本法也适用于排放水、污泥分析。我们分析了苏州运河的底泥和工厂排放水,都获得较好结果。

参 考 文 献

- [1] Gascó-Sánchez, L. and Burriel-Martí, F., *Anal. Chim. Acta*, **36**, 460 (1966).
- [2] Казиник, Е. М., *Ж. Анал. Хим.*, **25**, 2054 (1970).
- [3] Ungnade, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 432 (1953).