

专 论

紫 外 光 度 法 在水污染分析与检测中的应用

赵振华

(北京市环保所)

摘 要

本文介绍用于水污染监视用的紫外专用分析仪和用紫外分光光度法测定水中污染物的方法,前者包括用于评价水中有机污染物的紫外分析器、总酚自动测定仪和硝酸盐自动测定仪;后者包括硝酸盐、亚硝酸盐、酚类化合物、微量油、氰、烷基苯磺酸和苯并(a)芘等的测定方法。以简单实用的方法为主,对基本原理和操作关键做了评述。

紫外光度法是分析化学中的一种经典方法,比较简单易行,近代分光光度计能对光谱进行自动扫描,与电脑联用后能自动进样、分析和进行各种数据处理,更进一步提高了这种方法的应用水平。在环境污染分析中的应用虽不象气相色谱法那样突飞猛进,但也在脚踏实地的前进,更有其简便易行、特异性较好的独到之处,特别是在水污染的分析研究中不断有新的报告出现(应用技术上有新的创造),分析化合物的种类日益增加。本文简要介绍了紫外光度法在测定硝酸盐、亚硝酸盐、酚类化合物、油、氰、致癌的多环芳烃以及评价其它水污染指标方面的应用。

用于分析监测或报警的专用仪器

(一) 用于评价水中有机污染物的紫外分析器

原理:一定波长的紫外吸收值与水中可溶性有机物的含量成正比,并与水中的总有机碳(TOC)、生化需氧量(BOD)和化学需氧量(COD)有一定的相应关系,所以目前已越来越多地把紫外吸收值做为水质有机污染的一个重要指标。所设计组装的仪器选用的波长也不完全相同。

254nm紫外分析器^[1]:用于监测河水、含酚废水和污水处理厂排出的废水。水样用离心泵送入水样池,通过带有填料的流动过滤器,水样进入装有两块石英玻片的样品池,第一块玻片的透过光为253.7nm,第二块玻片的透过光为545nm,其吸收仅为浊度所造成,以使仪器自动扣除由于浊度所引起的吸收。仪器的电系统组装在320×120×210毫米的金属箱内,光源为汞灯。仪器的零点漂移24小时内不超出2%,有三档灵敏度范围:

$$A_{254nm}^{1cm}: 0\sim0.16, 0\sim0.2, 0\sim0.6$$

紫外吸收值与化学需氧量的关系为 $A \times F = N$ ($O_2 mg/l$), 式中 A 为254nm的吸收值, F 为

转换系数, N 为高锰酸钾需氧量或重铬酸钾需氧量。下表是经过长期观察得出的不同类型水的吸收值和 COD 的平均值与变化系数的近似值。

类 型	吸 收 值 $A_{1\text{cm}}^{254\text{nm}}$	高锰酸钾需氧量 ($\text{O}_2\text{mg/l}$)	变化系数 F_1	重铬酸钾需氧量 ($\text{O}_2\text{mg/l}$)	变化系数 F_2
饮 用 水	0.03~0.06	1~2	35		
河 水	0.4~3.7	30~250	75	70~550	150
除酚后焦炉废水	6~10	700~1100	100	1,100~1,700	160
亚硫酸盐纸浆厂废水	20~60	1,500~5,700	100	3,500~10,000	180
纸浆厂废水	4~10	300~700	60	600~1,500	130

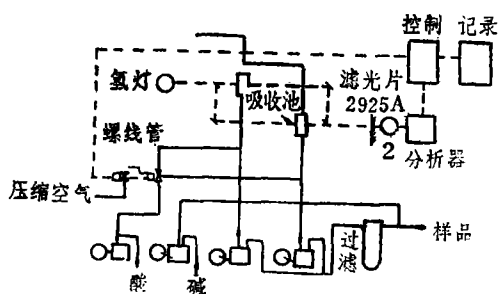
存在问题: 当水中有大量悬浮固体会使仪器出现障碍。排水水质一旦发生变化时, 紫外吸收值会发生大幅度变化, 但一般环境排水或一般河流, 有机物形态大体相同, 地域之差可忽略不计。

上海复旦大学研制的 UV—总有机污染监测仪, 利用低压汞灯做光源, 对羟基苯甲酸的测定灵敏范围为 $0.02 \sim 12.5$ (mg/l)。较国外仪器灵敏, 价格亦便宜。

(二) 总酚自动测定仪⁽²⁾

原理: 酚类化合物在加入氢氧化钠溶液后于 292.5nm 处出现新的吸收高峰, 用酸化的水样做为对照, 以抵消水样中其它物质的作用, 所以是基于差示紫外吸收技术。这种装置用于炼油厂含酚废水的连续报警。

装置: 仪器的组装如图 1 所示。放在一个完全密闭的防爆匣中。它可连续测定同一水流的两个样品的吸收差别, 一个样品轻度酸化, 另一个样品高度碱化, 用泵来控制酸和碱的注入, 酸和碱的注入速度是 1 毫升/分, 水流进入样品池的速度是 100 毫升/分。在 $0 \sim 20\text{mg/l}$ 时呈直线关系, 在稳定水流条件下, 12 小时内零点的漂移大约是 0.5 个刻度, 当满刻度为 $0 \sim 10$ 毫克/升时, 噪音水平相当于 0.3 毫克/升。重复性在 $0 \sim 50$ 毫克/升, 范围约 ± 2 毫克/升。



在 $0 \sim 20\text{mg/l}$ 时呈直线关系, 在稳定水流条件下, 12 小时内零点的漂移大约是 0.5 个刻度, 当满刻度为 $0 \sim 10$ 毫克/升时, 噪音水平相当于 0.3 毫克/升。重复性在 $0 \sim 50$ 毫克/升, 范围约 ± 2 毫克/升。

← 图 1 酚分析仪示意图

(三) 硝酸盐自动测定仪⁽³⁾

这一装置特别适应于自来水中硝酸盐的测定, 它是由美国 Beckman 自动进样系统 AMA 40 系列和 25 型分光光度计组成。仪器稳定后每个操作周期可做 40 个样品需时 48 分, 基本原理同硝酸盐的紫外直接测定法。仪器选用 207nm 做为测定波长, 用 $0.25M$ 的盐酸酸化样品, 参比空白溶液用 0.4ml $0.25M$ 的盐酸与 5ml 的蒸馏水组成。仪器组装图与操作条件见参考文献。

在实验室中进行分析的方法

(一) 硝酸盐的测定

(1) 紫外直接测定法⁽⁴⁾⁽⁵⁾

原理: 利用水中硝酸盐在 220nm 处的吸收特征, 直接进行测定。由于可溶性有机物在这一波段也可能有吸收, 所以需在 275nm 处进行第二次测定, 以便校正, 因为硝酸盐在 275nm

没有吸收,而可溶性有机物有吸收。测定前水样用1N盐酸酸化,以防止氢氧化物干扰。

仪器与试剂:通用紫外分光光度计

1、重蒸馏水:用于配制和稀释所有溶液

2、1N盐酸

3、硝酸盐标准溶液: $1.00\text{ml} = 10.0\mu\text{g}$

4、氢氧化铝悬液:脱色用

操作方法:

1、如水样有悬浮物和颜色较深时需经过滤和脱色。

2、量取50ml水样加入1ml1N盐酸彻底混匀。

3、标准曲线的绘制:分别吸取0, 1.00, 2.00, 4.00, 7.00, ……35.0ml的硝酸盐标准溶液,稀释至50ml,分别加入1N盐酸1ml,摇匀。

4、用蒸馏水做空白对照测定220nm吸收值。若需校正时,同时测定275nm的吸收。

计算: $A_{\text{校}} = A_{220\text{nm}} - 2A_{275\text{nm}}$

硝酸盐N (mg/l) = 硝酸盐N的净值 (μg) (用 $A_{\text{校}}$ 计) / 水样毫升数

NO_2 (mg/l) = 硝酸盐氮 (mg/l) $\times 4.43$

(2) 双波长测定法^[6]

原理:利用双波长分光光度计的特征,根据硝酸盐一级导数光谱的最高点在271nm,选用226nm做 λ_1 波长,271nm做 λ_2 波长进行测定,硝酸盐以氮计算时,其线性范围在0~6mg/l,标测限为0.07mg/l。

仪器与方法:双波长分光光度计。

工作时将 λ_1 固定在226nm, λ_2 固定在271nm,开机稳定15分钟后用衰减调零。使用1cm光径石英比色池,先用不同浓度的硝酸钾标准溶液测定,绘制标准曲线。测定样品时用中速滤纸将水样过滤,将水样注入比色池中,记下读数,由标准曲线即可查得硝酸盐的含量,也可由仪器的浓度直读档读出浓度,但事先要用标准溶液校正浓度档。

(二) 硝酸盐与亚硝酸盐的同时测定^[7]

原理:等浓度的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮在219nm处的光吸收值相同。

仪器与试剂:

通用紫外分光光度计

1、氨基磺酸(分析纯)

2、2N盐酸

3、Zn—Cu还原剂

4、硝酸盐或亚硝酸盐标准溶液

方法:把待测样分为三份:

甲:每10ml水样中加入三粒Zn—Cu粒和1ml2N盐酸,把 NO_2^- 和 NO_3^- 都还原为 NH_4^+ ,反应4—6小时后过滤。滤液备用。

乙:10ml水样中加入少量氨基磺酸($\sim 10\text{mg}$),去除 NO_2^- 。

丙:不加任何试剂。

以甲做为空白对照,乙做为测定液在219nm处测定光吸收,测得值为 NO_3^- —N的吸收值;用甲做为空白对照,丙做为测定液,测定219nm处的光吸收,测得值为 NO_3^- —N加 NO_2^- —N总的吸收值,由此值中减去 NO_3^- —N的值,即为 NO_2^- —N的值。标准用 NO_3^- —N标

准溶液或 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 标准溶液均可, 在 1cm 光径比色池中的测定范围是 $\text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N}$ 的总和不得超过 $6(\text{mg/l})$, 清洁水样可用蒸馏水直接代替甲, 做空白对照。

(三) 酚类化合物的测定

(1) 总酚的紫外吸收测定^[8]

原理: 酚类化合物在 $210.0 \sim 300.0\text{nm}$ 处有较强烈的紫外吸收, 加入 NaOH 溶液后产生红移现象, 并增加吸光度。在 238.0nm 和 292.6nm 附近有两个吸收峰出现。以平均克分子消光计算, 238.0nm 处的吸收值比 292.6nm 处的吸收值大三倍多。

仪器与方法: 通用紫外分光光度计。

采样后用滤纸过滤以除去悬浮物, 分别用移液管吸取 10ml 水样于有磨口塞的两个硬质玻璃试管中, 一管中加入一滴 10N NaOH 溶液摇匀, 另一管中加一滴 0.5N 的盐酸, 使 pH 在 $2 \sim 4$ 之间, 用酸化样品作空白对照, 用碱化样品作测定样, 在 292.6nm 处测定其吸光度。同时仍以酸化样做空白对照, 作标准酚的标准曲线。根据样品的吸光度在标准曲线上查得样品的含酚量。

应用范围: 主要用于炼油厂含酚废水的测定, 当含酚量大于 50mg/l 时, 要稀释到 20mg/l 左右后再行测定。测定曝气池出水 and 含酚量很低的水样时选用 3.0cm 的比色池和 238.0nm 的波长。由于不同水质酚类化合物的组份不同, 在选择标样时要注意。例如煤气发生站的含酚废水, 处理前以苯酚为主, 故测定进水时用苯酚做标样, 经生物转盘处理后以甲酚为主, 故测定出水时以对一甲酚做标样。

(2) 新紫外比值分光光度法^[9]

基于示差光度法测定酚的基本原理, 设计了一种专用于测定微量酚的新型仪器, 对于苯酚、邻甲酚、对甲酚、间苯二酚、百里香酚、对甲氧酚及酪氨酸可测至 ppb 级。所用仪器如图2所示, 由三个基本单元组成。一是双空心阴极灯、电源, 二是带有全部高压电源的相敏光度放大器, 三是由两个空心阴极灯、单色器、样品室和光电倍增管组成的分析部分, A 灯用铂空心阴极灯, B 灯用铬空心阴极灯。两灯在 180° 相位中交替产生脉冲。并具有50%占空因数的方波电流脉冲。仪器工作时, 机械快门阻断从灯 A 发出的光, 在样品室放酸性样品, 调节灯 B 的电流(2mA), 调光电倍增管高压至500伏, 调节放大器可调部分, 使光度放大器表头偏转为满刻度。打开灯 A 的快门(读数位置), 调节灯电流, 使两个波长的强度平衡。由于它对灯 B 具有 180° 相位差, 故放大器电表读数为零。把 NaOH 加到样品中, 使 pH 约为12, 灯 A 的光被吸收, 灯 B 的光不被吸收, 此时表头的读数即与酚类化合物的浓度成正比。

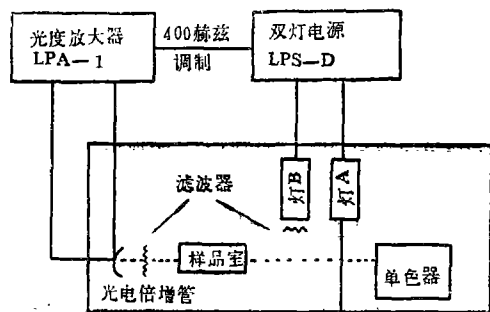


图2 新紫外比值分光光度计示意图

单色器波长调到 324.7nm , 操作方法同新紫外比分光光度法, 检测限为 10ppb ,

本法所用标准酚混合溶液为: 60%苯酚、15%间甲酚、10%对甲酚。碱液为 4M NaOH

(3) 五氯苯酚的测定^[10]

五氯苯酚是应用较广的除莠剂, 灭菌剂及杀虫剂。它在碱性溶液中没有酚类化合物的那种红移现象, 但吸收峰增高, 最大吸收峰约在 320nm 处。利用新紫外比值分光光度计, 用铜空心阴极灯代替铂空心

浓度范围是0~500ppb.

(四) 氰离子的测定^[11]

原理: 氰和镍离子在氨溶液中能迅速反应, 形成稳定的具有特征紫外吸收光谱的四氰镍盐阴离子的复合物, 其最大吸收峰在267nm处(图3)。

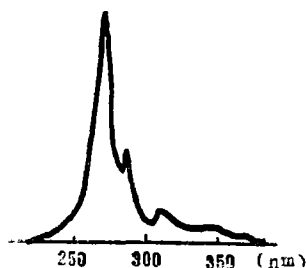


图3 1.1μg/ml的 $Ni(CN)_4^{2-}$ 的紫外吸收光谱

试剂与仪器:

试剂: 含有 1×10^{-3} 克分子氯化镍和 5×10^{-1} 克分子氨的混合液。用蒸馏水配制, 通用分光光度计, 1厘米石英比色池。标准蒸馏器加以改装, 在100ml圆底烧瓶中装一空气导管, 使其一端靠近烧瓶底部, 另一端通过一水冷冷凝器接到一个 1.5×12 cm内装细砂的吸收管上, 管的底部装有多孔过滤板。空气经由真空泵由吸收管的外导管中引入, 烧瓶上的空气导管装一漏斗用以加入水样。

操作方法: 用吸管将10ml氯化镍的氨溶液加入吸收管, 打开真空阀使空气缓慢通过, 由漏斗加入水样(不超过50ml)。如水样中有亚硫酸盐或硫化物, 则需将吸收器和冷凝器断开, 加入5ml硫酸, 再滴加高锰酸钾的饱和溶液略过量。用蒸馏水冲洗漏斗后振摇蒸馏瓶使之混匀, 接通冷凝器与吸收管, 调节空气流量约10ml/分, 在热水浴中回流加热1小时(若水样中无亚硫酸盐与硫化物可直接加入硫酸, 无需断开冷凝器)。

用氯化镍的氨溶液做为试剂空白对照, 在石英比色池中测定吸收液在267nm处的吸收值。氰离子的浓度在5~200μg符合比耳定律。

原水样中氰离子浓度的测定下限约为0.5mg/l。

(五) 微量油的测定^[12]

原理: 水中油份含有的各系芳烃化合物具有特征紫外吸收峰(221—225nm, 251—255nm), 利用这一特征根据芳烃化合物的含量来相应地确定污水中微量油品。

仪器与试剂: 通用分光光度计。1.0cm和4.0cm石英比色池。

1、石油醚: 60—90℃石油醚经硅胶吸附法脱除芳烃。要求脱芳烃后透过率不小于90%(以医用蒸馏水为空白)。

2、标准油样的制备: 用30—60℃的石油醚, 从待测污水中抽出约1克油品(如水样含油量很小, 可取隔油池检油)经无水 Na_2SO_4 脱水后过滤。滤液于80℃水浴上, 蒸发去除大部分石油醚, 于70℃烘箱内蒸尽石油醚, 获得标准油样。由标准油样制备标准曲线。

方法: 用标有刻度的分液漏斗直接采取一定量水样, 加入一定体积石油醚, 充分振荡, 萃取油份, 石油醚用玻璃纤维滤纸过滤后, 倒入吸收池内在波长225nm或254nm处测定吸收值。根据标准曲线查得的数值与萃取浓缩的倍数计算水样中油份的含量。

灵敏度与准确度: 用225nm波长, 4厘米比色池时灵敏度为0.121mg/l。若用石油醚将水样浓缩10倍, 可检出污水中的油份0.02mg/l。

当油的检出浓度~0.1mg/l时, 绝对误差不大于0.02mg/l, 当检出浓度大于0.5mg/l时, 其平均相对误差一般不大于6%。

干扰: 污水中酚类与油的比值小于1时, 基本上无干扰。环烷酸易被石油醚萃取, 故有干扰。但目前在测定污水中油份时, 常把环烷酸作为油品中的一个组份,

也可用四氯化碳萃取, 在270nm波长处测定^[13],

(六) 烷基苯磺酸盐的测定^[14]

原理：水样中的烷基苯磺酸盐和甲烯形成复合物后用1, 2-二氯乙烷萃取，经酸洗后再用水萃取其中的烷基苯磺酸盐，在222nm处进行测定。

试剂与仪器：通用紫外分光光度计

- 1、0.25%甲烯兰溶液
- 2、1.0M硫酸铵溶液
- 3、十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 标准溶液
- 4、1, 2-二氯乙烷
- 5、浓盐酸

操作方法：

- 1、在装有100ml水样的分液漏斗中加入5ml甲烯兰溶液，5ml硫酸铵溶液和20ml 1, 2-二氯乙烷。萃取振荡5分钟后弃去水相。
- 2、于有机相中加入5ml浓盐酸，萃取振荡5分钟后弃去水相。
- 3、向上述经过酸洗的有机相中加入10ml蒸馏水，振荡5分钟后弃去有机相，留下水相。再加入10ml水重复一次。
- 4、合并两次萃取的水溶液，在222nm处测定吸收值。

标准曲线的制备：按上述方法用每100ml水中含0~300 μ g的已知烷基苯磺酸盐制备标准曲线。在此浓度范围服从比尔定律。

其它表面活性剂如十二烷基磺酸钠 (DSS)、二-2-乙基己基丁二酸磺代磺酸钠 (HSS) 无干扰作用。

(七) 苯并(a)芘的测定

基本原理：水样用有机溶剂萃取浓缩，经净化分离后在350~410nm测其吸收光谱，用底线法定量。它没有荧光分光光度法的灵敏度高，但在没有荧光光度计的条件下，仍是一种现实可行的方法。

本法的关键在于预分离，常用的方法有氧化铝柱层析、薄板层析和乙酰纤维化滤纸层析。

用氧化铝—纤维素(2:1)薄板，展开剂采用乙醇:甲苯:水(17:4:4)^[15]。水样用环己烷萃取浓缩后，点板，展开后在360nm紫外灯下划出与标样有相同 R_f 值的荧光点(兰紫色)，刮下荧光点用环己烷萃取后测定340~420nm的吸收光谱，用底线法定量。

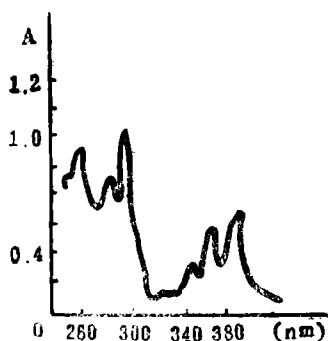


图4 BaP(9mg/l)在乙醇中的吸收光谱 管中加入5ml丙酮，加塞，3000转/分离心2分钟，倒入比色池中测定340—420nm的吸收曲线，用底线法定量(图4)。

也可用氧化铝—硅胶(9:1)板，戊烷:乙酰(9:1)展开。

纸层析法^[16]：使用乙酰化层析滤纸，展开剂为甲醇:乙醚:水，暗室内层析缸中展开16小时，在紫外灯下用铅笔划出BaP标准点及与其相同高度的紫兰色样品斑点的范围，用剪刀剪下，再剪成10×1mm的条，分别放入具塞离心管中，去塞放在烧杯中，盖上表面皿，然后置于105~110℃烘箱中20分钟，干燥器中冷却后，向离心

用紫外法能测定的化合物还很多,本文所介绍的几类方法基于下述考虑:(一)这些方法比较成熟,可供常规分析用;(二)所列的方法能够代表一类新的实验技术。现汇总于下表中。

用不同类型紫外法测定的化合物

方 法 类 型	测 定 化 合 物
紫外吸收直接测定	硝酸盐
差示光度测定	酚类化合物
溶剂萃取后直接测定	油份
转变为络合物后测定	氟
利用两种化合物的等吸收点	硝酸盐与亚硝酸盐
双波长分光光度	硝酸盐
先形成络合物再萃取分离	烷基苯磺酸盐
先用层析法分离	苯并(a)芘

致谢: 本文承蒙陈繁荣、卞有生同志提出宝贵意见表示感谢。(1982年1月11日收到)

参 考 文 献

- [1] Mrkva, M., *Water Res.*, 9 (5/6) p.587—589 (1975).
- [2] Martin, J.M., *J.W.P.C.E.*, 39, P.21—32 (1967).
- [3] C.Den, Boef and R.Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, 72, P.437—442 (1974).
- [4] 环境监测标准分析方法编写组, 《环境监测标准分析方法》P.94—95, 1980.
- [5] 美国公共卫生协会等, 《水和废水标准检验法》, 第13版, 张曾惠等译, 中国建工出版社, P.167—168 (1981).
- [6] 赵振华, *分析化学*, 9 (1), P.119—120 (1981).
- [7] 赵振华、丁廷华, *环境科学*, 6, P.43—46 (1978).
- [8] 曾映雪、赵振华, *给排水技术资料*, 4, P.12—21 (1973).
- [9] J.E.Fountaine et al., *Anal. Chem.*, 46 (1), P.62—66 (1974).
- [10] J.E.Fountaine et al., *Anal. Chem.*, 47 (1), P.157—159 (1975).
- [11] M.W.Scoggins, *Anal. Chem.*, 44, P.1294—1296 (1972).
- [12] 抚顺石油研究所, *分析化学*, 3 (4), P.265—270 (1975).
- [13] 日本, 三井造船技报, 85号, P.11—14 (1974).
- [14] M.Uchigama, *Water Res.*, 11 (2), P.205—207 (1977).
- [15] *Atm. Environ.*, 1, P.131 (1967).
- [16] 北京市环境保护监测中心, 乙酰化滤层析—荧光分光光度法测定工业污水中3, 4-苯并芘, 内部资料, 1980.