

双波长紫外分光光度法 测定溶剂油中单环及多环芳烃含量

王秀君 安文珍 于广欣 戴俊台

(石家庄炼油厂研究所 河北省 石家庄市 050032)

摘要 建立双波长紫外光谱法测定溶剂油中单环及多环芳烃含量的分析方法。检测波长分别为 260nm、287.4nm、285nm，多环芳烃在 285nm 处得到吸光度 A 与芳烃浓度 C 的标准工作曲线；单环芳烃在 260nm 与 287.4nm 等吸收点获得吸光度差 ΔA 与单环芳烃浓度 C 的标准工作曲线。单环芳烃的吸光度差 ΔA 与浓度 C 的标准曲线方程为 $\Delta A = 18.669C - 0.0009$, $r = 0.9995$ ($n = 6$)；回收率 101.1%，相对标准偏差小于 0.5%。多环芳烃标准曲线方程为 $A = 57.7C - 0.001$, $r = 0.9998$ ($n = 6$)；回收率 99.8%，相对标准偏差小于 0.03%。

关键词 双波长；等吸光度；单环芳烃；多环芳烃

1 前言

近年来，由于许多芳烃及多环芳烃化合物被确定或被怀疑有致癌和致突变作用，因此，溶剂油中的芳烃尤其是多环芳烃含量的大小对它的质量影响很大。到目前为止，溶剂油中芳烃含量的测定还没有正式的国标和企标，用苯胺点法可间接测定芳烃含量，但该方法费时、费试剂，影响分析结果的因素多，而且苯胺对人体的毒性大，也有人采用红外光谱法测定煤油中芳烃含量，但这只能求出油品中总芳烃。而紫外导数法用于定量分析时，在本质上属于单点测量方法，不能同时对共存的既含单环芳烃又含多环芳烃的多组分进行同时测定。本文为了克服这些缺点，通过柱层吸法从溶剂油中提取单环及多环芳烃做标样，先经化学反应除掉溶剂油中的共轭二烯烃，然后用双波长紫外法分别测定溶剂油中的单环芳烃及多环芳烃含量。收到了满意的效果。

2 试验部分

2.1 仪器和试剂

UV—1201 紫外分光光度计（北京普析通用仪器有限责任公司生产）。

扫描范围 190nm—350nm；狭缝宽 2nm；记录范围 0.000—2.000A。

玻璃分离柱， $\phi 19 \times 500$ mm 二根。

异辛烷：光谱纯或分析纯经柱色谱二次处理，要求在 220nm—320nm 内，其 $A < 0.002$

粗孔硅胶： $\gamma - Al_2O_3$ 中性，100 目—200 目，已活化。

石油醚；苯；无水乙醇（AR）

2.2 用柱层析分离溶剂油中芳烃标样^[1]

层析用硅胶及 $\gamma - Al_2O_3$ 先分别用乙醚泡 5min，倾去上层醚液，并在布氏漏斗上抽吸硅胶及 $\gamma - Al_2O_3$ 中的乙醚，如此反复三次，待残存的乙醚挥发后，将硅胶及 $\gamma - Al_2O_3$ 在 130℃ 下恒温活化 1h。

在玻璃层析柱上，底部塞以用苯提取过

的玻璃棉,分别装填异辛烷浸泡活化过的硅胶(40目—100目)和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100目—200目)。将溶剂油200mL在40℃水浴下过上述装填好的层析柱,待油全部流出后,分别用8%苯—石油醚;15%苯—石油醚和苯冲洗,用紫外光谱仪检测制得的单环及多环芳烃标样的纯度。浓缩到1—3mL,得溶剂油中的单环及多环芳烃标样。

2.3 溶剂的选择

将油样和选择的环己烷、正己烷、异辛烷、乙醇溶剂分别在紫外区扫描。扫描条件为测光方式ABS;采样间隔0.5nm;扫描速度为最快速;光谱带宽2.0nm;波长范围190nm—400nm。观察油样和溶剂的混溶及吸收情况,结果为油样在紫外区200nm—300nm有强烈吸收,异辛烷在紫外区无吸收,且同油样混合澄清稳定,因此,选异辛烷作溶剂。

2.4.1 芳烃的测定

多环芳烃在285nm处有特征吸收,单环芳烃在此处则没有吸收。从溶剂油中制取的多环芳烃标样可得到它在285nm处的特征吸收系数K,利用朗伯—比尔定律 $A=KLC$ 可求出溶剂油中多环芳烃的含量。

在测定单环芳烃含量时,多环芳烃在紫外区总是对其产生影响。利用双波长等吸光度法^[2],将多环芳烃作为干扰组分被消除。这样即可求出溶剂油中单环芳烃含量。

2.4.2 多环芳烃的校正曲线的线性

准确称取多环芳烃标样0.1000g置250mL容量瓶中,以异辛烷稀释至刻度(B液)。分别取不同量的B液6份置10.0mL容量瓶中,以异辛烷稀释至刻度,在285nm特征吸收波长处作紫外分析,以吸光度A对浓度C作线性回归处理,得回归线性方程: $A=57.7C-0.001$, $r=0.9998$ ($n=6$),分析结果见表1,做出A—C图,见图1。

2.4.3 找出多环芳烃的双波长等吸收点

通过试验验证多环芳烃在260nm处和

287.4nm处的吸光度很接近。

表1 多环芳烃浓度与吸光度数据分析结果

样品号	样品浓度, (多环芳烃 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	吸光度(A)	吸光系数(K)
1	2.42	0.013	57.7
2	5.54	0.031	57.8
3	6.62	0.037	57.4
4	8.64	0.049	57.9
5	12.31	0.070	57.5
6	13.54	0.077	57.6
平均值			57.7

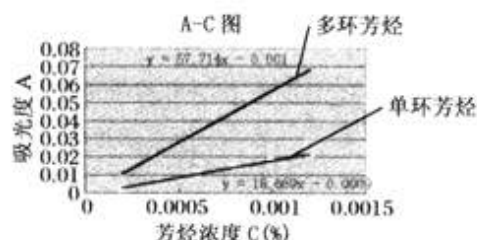


图1 单环芳烃及多环芳烃的A—C图

2.4.4 求单环芳烃含量

同2.4.2,准确称取一定量的单环芳烃标样,用异辛烷配制成一系列不同浓度(C)的样品,在紫外光谱仪上分别测其在287.4nm和260nm处的吸光度(A),数据见表2,做出 ΔA —C图,见图1。

$$C_{\text{单环芳烃}} = K \times \Delta A = K(A_{287.4} - A_{260})$$

$$\Delta A = 18.669C - 0.0009, r = 0.9995, n = 5$$

表2 单环芳烃浓度与吸光度数据分析结果

样品号	单环芳烃浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	吸光度 A_{260}	吸光度 $A_{287.4}$	ΔA
1	2.09	0.015	0.012	0.003
2	5.30	0.036	0.027	0.009
3	5.84	0.043	0.033	0.010
4	7.98	0.058	0.044	0.014
5	11.20	0.083	0.063	0.020
6	12.27	0.091	0.069	0.022

2.4.5 回收率

将模拟样品溶液浓度测定值除以理论值即为回收率。模拟样品的浓度为40, 45, 50, 55, 60 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,测得其回收率,见

表 3。

表 3 方法回收率测定结果(n=5)

样品号	理论值 ppm	测得值 ppm	回收率%
单环芳烃	40	39.7	99.2
	45	45.5	101.6
	50	50.7	101.4
	55	55.8	101.4
	60	61.1	101.8
多环芳烃	40	39.9	99.8
	45	45.2	100.4
	50	49.7	99.4
	55	54.8	99.6
	60	59.8	99.7

2.4.6 精密度

用本试验方法，测试溶剂油样 6 次，考察本方法的精密度见表 4。

表 4 测试溶剂油样 6 次的结果分析

	单环芳烃含量%	多环芳烃含量%
1 次	13.48	5.40
2 次	13.18	5.37
3 次	13.72	5.40
4 次	13.70	5.41
5 次	13.08	5.33
6 次	13.72	5.37
平均值%	13.48	5.39
极值 R%	0.64	0.08
标准偏差 Sn%	0.5	0.03
重复性 r%	0.8	0.05

因为测定次数小于 10 次，标准偏差采用公式 $S_n = K_n \times R$ ，

式中 R——一系列平行测定结果中最大

值与最小值之差。

重复性是在求出标准偏差后按公式 $r = a \times \delta$ 得出。

式中 γ ：重复性，即二次平行测定的允许差。

A：常数（按置信水平及测定次数由 t 分布表查出）。

δ ：标准偏差，可用标准偏差的计算值 S 代替。

3 结果与讨论

3.1 本分析方法经采用双波长等吸光点方法后，消除了单环，双环芳烃组分测定的相互干扰，可分别测出溶剂油中单环及多环芳烃含量，此优点是苯胺点法和红外光谱法所不具备的。一旦建立了单环及多环芳烃含量的回归方程，可准确分析样品，比较适合同期大批量样品的标定分析。

3.2 双波长等吸光点的确定是本方法的关键所在，具有准确度高，重现性好，试剂低廉无害等优点。

3.3 标样会随芳烃组成和结构不同而有所变化，当原料和生产工艺有所变化时，要重新制备标样。而且所制备标样的分离程度及其纯度对样品分析准确度的影响至关重要。

参 考 文 献

[1] 韩素暎，王连生，杨志伟，原煤中多环芳烃的分离与测定，环境科学学报，1986，6（1），96~104

[2] 现代仪器分析，清华大学出版社。