

氯苯及其电催化降解中间产物的高效液相色谱测定

王建秋¹, 邓延慧^{2,3}, 夏明芳^{2,3}, 徐炎华¹

(1 南京工业大学城市建设与安全环境学院, 江苏 南京 210009; 2 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036; 3 江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036)

摘要: 建立了高效液相色谱测定氯苯及其电催化降解中间产物对氯苯酚、对苯二酚、邻苯二酚、苯酚、反丁烯二酸的方法, 优化了色谱条件。采用外标法定量, 方法线性关系良好, RSD 在 0.3% ~ 1.7% 之间, 加标回收率在 90.5% ~ 104% 之间, 适用于氯苯电催化降解过程的追踪测定。

关键词: 高效液相色谱法; 氯苯; 电催化; 降解; 中间产物

中图分类号: O657.7⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)03-0032-03

Determination of Chlorobenzene and Its Electrocatalysis Degradation Intermediates by HPLC

WANG Jian-qiu¹, DENG Yan-hui^{2,3}, XIA Ming-fang^{2,3}, XU Yan-hua¹

(1 College of Urban Construction and Safety & Environmental Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China; 2 Jiangsu Academy of Environmental Sciences, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 3 Jiangsu Key Lab of Environmental Engineering, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract Optimized the chromatograph test condition, a method was established by HPLC for determination of chlorobenzene and its the electrocatalysis degradative intermediary products p-chlorophenol, hydroquinone, catechol, phenol and fumaric acid with external standard quantity. The method linearity relation is good. The RSD ranged from 0.3% to 1.7% and recovery from 90.5% to 104%. The method is suitable for determination to trace the chlorobenzene electricity catalysis degeneration process.

Key words HPLC; Chlorobenzene; Electrocatalysis; Degradation; Intermediates

氯苯是化工生产的重要原料, 广泛存在于纺织、制药、洗衣、钢铁等行业排放的废水中^[1], 具有排放量大、难生物降解和毒性大的特点, 会影响水生物的生长和繁殖, 还可经食物链进入人体, 危害人类健康^[2-4]。目前研究较多的高级氧化技术主要有电催化技术、光催化技术及超声/H₂O₂ 技术等^[5-9]。对于氯苯的降解研究大多数研究者仅测试氯苯转化率或 COD 去除率, 而忽略了中间体的分析, 给水处理评价带入了不确定因素。为了解氯苯的降解机理, 进而优化工艺参数, 今采用高效液相色谱法测定氯苯^[10-13]及其电催化氧化降解的 5 种中间体, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪, 包括 waters 1525 binary HPLC 泵、waters 2487 双波长紫外检测器和 waters 717 plus 自动进样器, 美国 waters 公司; MUL 900 型超纯水系统, 台湾总馨公司。

氯苯、对氯苯酚、对苯二酚、邻苯二酚、苯酚、反丁烯二酸, 分析纯; 甲醇, 色谱纯; 超纯水。

1.2 色谱条件

TH 1015 型 C18 酸性柱; 流动相为甲醇与水按

收稿日期: 2006-11-24 修订日期: 2007-03-02

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2005439); 江苏省科技厅社会发展计划基金资助项目 (BS2005653)

作者简介: 王建秋 (1982-), 女, 江苏南京人, 在读硕士生, 研究方向为工业水处理。

一定体积比混合; 柱温恒定至室温; 进样体积 10 μL ; 由变波长程序设定检测波长。

1.3 标准溶液配制

准确称取氯苯、对氯苯酚、对苯二酚、邻苯二酚、苯酚、反丁烯二酸标准品 1.000 g 用超纯水或甲醇定容至 1 L, 此标准溶液中各组分质量浓度为 1.000 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

检测波长的选择对各组分是否有明显的波峰起关键作用。为使检测物质波峰明显, 有较强的响应值, 通常选择该物质的最大吸收波长作为检测波长。分别对 6 种物质的标准溶液进行紫外光谱扫描, 发现在 210 nm 和 225 nm 附近有较强的吸收。因此, 确定采用变波长法测定, 即于 210 nm 波长测定氯苯、苯酚、反丁烯二酸, 于 225 nm 波长测定对氯苯酚、对苯二酚、邻苯二酚, 再根据各物质的出峰时间确定变波长程序。

2.2 流动相配比及流量的选择

高效液相色谱试验通常以水为流动相主体, 再加入不同配比的有机溶剂作调节剂, 如乙腈、甲醇等。该试验考虑甲醇较乙腈毒性低, 且价格便宜, 因而选择甲醇/水作流动相。改变流动相中甲醇和水的体积比, 分别测定氯苯及其降解产物标准溶液的保留时间、峰面积、柱压及分离度, 结果发现: 对苯二酚、邻苯二酚由于在水溶液中极性相似, 较难分离; 流动相甲醇比例越高, 越不利于二者的有效分离, 其分离度随着甲醇体积分数的减少明显增大; 柱压随着水体积分数的增加而显著增大; 各组分的保留时间随着水体积分数的增加而增长, 其中出峰最晚的氯苯受流动相比比例影响最大, 这是因为氯苯水溶性最差, 有机相甲醇比例的降低使氯苯出峰时间延长, 峰面积的变化则不大。同一流量下柱压、分离度与水体积分数的关系见图 1, 流动相中水的体积分数与保留时间的关系见图 2。

通过试验筛选, 得到一组较佳的色谱条件: 流动相 $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 70 : 30$ 流量为 1.0 mL/min, 检测波长为 210 nm 和 225 nm。根据各物质出峰时间, 确定变波长程序为: 0 min ~ 1.6 min 波长为 210 nm; 1.6 min ~ 2.5 min 波长为 225 nm; 2.5 min ~ 3.5 min 波长为 210 nm; 3.5 min ~ 7 min 波长为 225 nm; 7 min 后波长为 210 nm。

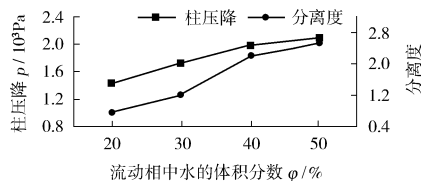


图 1 同一流量下柱压、分离度与水体积分数的关系

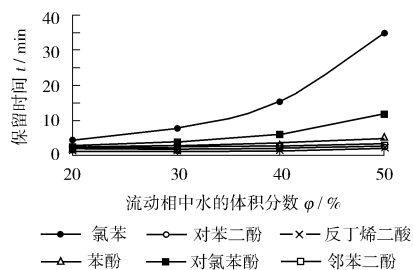
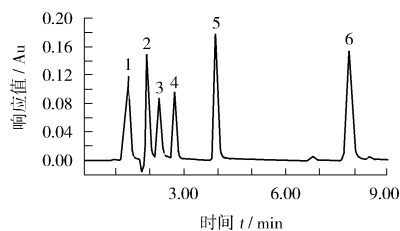


图 2 流动相中水的体积分数与保留时间的关系

在该条件下, 氯苯及其降解产物共 6 种组分可在 10 min 内得到较好的分离, 其色谱峰见图 3。



1——反丁烯二酸; 2——对苯二酚; 3——邻苯二酚;
4——苯酚; 5——对氯苯酚; 6——氯苯

图 3 氯苯及其降解产物色谱峰

2.3 线性关系

将 1.000 mg/L 氯苯及其降解产物的标准溶液稀释成 0 mg/L ~ 100 mg/L 标准溶液系列, 分别取 10 μL 进样, 标液质量浓度与峰面积的线性关系良好。各组分线性回归方程见表 1。

2.4 精密度试验

对不同质量浓度的氯苯及其降解产物混合溶液平行测定 6 次, RSD 在 0.3% ~ 1.7% 之间, 表明该方法精密度良好。精密度试验结果见表 2。

2.5 实际样品测定与加标回收试验

用该方法测定氯苯模拟废水某时刻的电催化降解出水, 并作加标回收试验, 平行测定 3 次, 各组分的加标回收率在 90.5% ~ 104% 之间。样品测定与加标回收试验结果见表 3。

表 1 各组分线性回归方程

组分	质量浓度范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	r^2
氯苯	0~30.0	$y = 0.3291x$	0.9992
	0~100	$y = 0.3248x$	0.9996
对氯苯酚	0~30.0	$y = 0.2469x$	0.9982
	0~100	$y = 0.2474x$	0.9991
对苯二酚	0~30.0	$y = 0.1741x$	0.9972
	0~100	$y = 0.1846x$	0.9976
邻苯二酚	0~30.0	$y = 0.1076x$	0.9994
	0~100	$y = 0.1190x$	0.9977
苯酚	0~30.0	$y = 0.2516x$	0.9983
	0~100	$y = 0.2449x$	0.9996
反丁烯二酸	0~30.0	$y = 0.2656x$	0.9994
	0~100	$y = 0.2631x$	0.9994

表 2 精密度试验结果

组分	质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD %
氯苯	47.4	1.3
对氯苯酚	47.0	1.2
对苯二酚	40.1	0.9
邻苯二酚	42.4	1.7
苯酚	49.4	0.3
反丁烯二酸	38.2	0.7

表 3 样品测定与加标回收试验结果

组分	测定值	加标量	加标后测定值	回收率
	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	%
氯苯	22.9	10.0	32.2	93.0
	22.9	20.0	42.5	98.0
	22.9	30.0	52.0	97.0
对氯苯酚	14.6	10.0	24.1	95.0
	14.6	20.0	34.6	100
	14.6	30.0	44.9	101
对苯二酚	50.9	10.0	60.3	94.0
	50.9	20.0	69.0	90.5
	50.9	30.0	80.0	97.0
邻苯二酚	17.8	10.0	28.2	104
	17.8	20.0	37.0	96.0
	17.8	30.0	47.3	98.3
苯酚	19.7	10.0	29.3	96.0
	19.7	20.0	39.5	99.0
	19.7	30.0	49.9	101
反丁烯二酸	4.84	10.0	14.6	97.6
	4.84	20.0	24.8	99.8
	4.84	30.0	34.6	99.2

后续试验证明, 氯苯在降解过程中逐步氧化为苯二酚、苯酚和有机酸类物质, 直至完全矿化。因此, 该方法不仅能有效检测氯苯的降解产物, 还能作为氯苯降解途径的探索指明方向。

3 结论

采用高效液相色谱法测定氯苯及其 5 种降解产物, 方法简便、快速, 无需对样品预处理, 精密度和准确度均符合要求, 适用于氯苯电催化降解过程的追踪测定。

[参考文献]

- [1] 丁忠浩. 有机废水处理技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 427-428
- [2] 甘平, 樊耀波, 王敏健. 氯苯类化合物的生物降解 [J]. 环境科学, 2001, 22(3): 93-96
- [3] 罗一帆, 许旋. 氯苯类化合物的电子结构与其对花、鱼毒性的关系 [J]. 卫生研究, 1999, 28(2): 93-94
- [4] 顾海东. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(6): 26-28
- [5] 徐涛, 肖贤明, 刘红英. UV-H₂O₂ 光化降解水中邻二氯苯的反应机理 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 547-551
- [6] 李占双, 闫冰, 王军, 等. 超声/H₂O₂ 工艺降解水溶液中氯苯的实验研究 [J]. 化学与黏合, 2005, 27(3): 157-160
- [7] 周明华, 吴祖成. 难生化降解芳香化合物废水的电催化处理 [J]. 环境科学, 2003, 24(2): 121-124
- [8] LN H F, RAVKRISHNA R, VALSARAJK T. Reusable adsorbents for dilute solution separation: 6 Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1, 2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst [J]. Separation and Purification Technology, 2002, 28(2): 87-102
- [9] CARMEN S, YIM B, Vinatoru M, et al. Sonolysis of chlorobenzene in ferrous-type aqueous systems [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2002(9): 291-296
- [10] 杨丽莉, 母应锋, 姚诚, 等. 毛细管气相色谱法测定水中氯苯类化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 38-39
- [11] 刘斌, 徐民, 陈山, 等. 顶空-毛细管气相色谱法测定水中氯苯类化合物 [J]. 黑龙江环境通报, 2006, 19(4): 58-60
- [12] 史坚. 固相萃取高效液相色谱法测定废水中苯酚和间甲酚 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(6): 35
- [13] 杨红斌. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速同步分析水中挥发性卤代烃及氯苯类化合物 [J]. 中国环境监测, 2000, 16(4): 23-26