

# 高效液相色谱法同时测定苯酚及其氯化中间产物

张胜利, 刘丹, 欧阳峰

(西南交通大学环境科学与工程学院, 四川 成都 610031)

**摘要:** 采用高效液相色谱法同时测定次氯酸钠氧化降解苯酚过程中苯酚及其 5 种氯化中间体, 确定了检测波长, 讨论了 pH 值对测定的影响。方法线性良好, 苯酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚的检出限分别为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.02 mg/L, 标准溶液测定的相对标准偏差 0.8%, 样品加标回收率为 96.0% ~ 102%。

**关键词:** 苯酚; 氯化中间体; 高效液相色谱法

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>2

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)01-0025-03

## Simultaneous Determination of Phenol and Its Chlorination Intermediates by HPLC

ZHANG Sheng-li, LIU Dan, OUYANG Feng

(School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031, China)

**Abstract:** A HPLC method was established for the simultaneous determination of phenol and its 5 chlorination intermediates. The detecting wavelength was determined and effect from pH values was discussed. Good linearity of the method was achieved and the detection limits of phenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol were 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.02 mg/L, 0.02 mg/L, 0.02 mg/L and 0.02 mg/L separately. The RSD of standard solution was 0.8%. The recoveries of the samples were from 96.0% to 102%.

**Key words:** Phenol; Chlorination intermediates; HPLC

苯酚是水中有机污染物的典型代表,易于同包括次氯酸钠在内的许多氯化消毒剂产生反应,反应过程中会生成一系列中间产物,再被逐渐氧化成小分子化合物。苯酚及其氯化中间产物的分析方法主要有气相色谱法和高效液相色谱法(HPLC)<sup>[1-6]</sup>,其中 HPLC 法不需要繁琐的衍生化操作,且具有良好的选择性、重现性和灵敏度。今采用 HPLC 法测定苯酚及其 5 种氯化中间体(2-氯苯酚、4-氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚),方法快速、简便,结果令人满意。

2996 二极管阵列检测器(PDA), Empower 色谱操作软件,美国 Waters 公司;原子型纯水机,成都康宁水业公司。

1 000 mg/L 单标储备液:准确称取分析纯苯酚、2-氯苯酚(2-MCP)、4-氯苯酚(4-MCP)、2,6-二氯苯酚(2,6-DCP)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)各 0.1000 g,分别用甲醇溶解后加水定容至 100 mL; 100 mg/L 混标使用液:取单标储备液各 10 mL,用 20% 甲醇溶液定容至 100 mL; 甲醇,色谱纯,德国 Merck 公司;次氯酸钠(有效氯 6.36%)、浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Waters 2695 型高效液相色谱仪,配 Waters

收稿日期: 2008-09-23; 修订日期: 2008-11-17

作者简介:张胜利(1976—),女,四川洪雅人,讲师,硕士,主要从事环境监测教学与科研工作。

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NaOH, 分析纯; 试验用水为去离子水, 由纯水机制备。

1.2 色谱条件

色谱柱: Waters Symmetry Shield™ RP18 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 流动相: V (甲醇) / V (水) = 4 : 1; 进样体积 20 μL; 流量 1.0 mL/min; 柱温 25 ; PDA 检测波长范围为 190 nm ~ 400 nm。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

用紫外二极管阵列检测器在 190 nm ~ 400 nm 波长范围内扫描, 得标准样品 UV 光谱, 见图 1。由图 1 可知, 苯酚及其 5 种氯化中间体在 200 nm 左右均有较强吸收, 但在该波段别的试剂和有机物也有较强吸收, 造成干扰的因素较多。因此, 该试验在 250 nm ~ 340 nm 波段筛选检测波长, 苯酚、2-MCP、4-MCP、2,6-DCP、2,4-DCP、2,4,6-TCP 的最大吸收波长分别为 272 nm、275 nm、282 nm、285 nm、287 nm、297 nm。当以 285 nm 或 287 nm 为检测波长时, 苯酚的色谱峰强度较弱; 当以 297 nm 为检测波长时, 2,4,6-TCP 的色谱峰很强, 但苯酚的色谱峰几乎不可见, 2-MCP 的色谱峰较弱; 当以 272 nm 为检测波长时, 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的色谱峰强度相对较弱; 当以 275 nm 或 282 nm 为检测波长时, 6 种物质的色谱峰强度适中。该试验选择 282 nm 为检测波长。在上述色谱条件下, 2,4,6-TCP 的峰形表现出拉宽, 但不会影响定量的准确性。样品中各待测成分由其保留时间及紫外光谱与标样对照确定, 各组分均达到基线分离。标准样品 HPLC 色谱峰见图 2。

2.2 pH 值的影响

试验了试样 pH 值分别为 4、7、9、10 时对测定的影响, 结果表明, pH 值为 4 时, 4-MCP 和 2,6-DCP、2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的峰两两重叠; pH 值为 7 和 9 时, 6 种物质的色谱峰形好, 分离度高; pH 值为 10 时, 虽然 6 种物质的色谱峰分离度较好, 但 2,4,6-TCP 的峰存在拖尾。由此可见, 在上述色谱条件下, 待测样品的 pH 值为 7 ~ 9 时, 试验效果较好。原因是苯酚及其 5 种氯化中间体均为弱有机酸, 其 pKa 值分别为 9.99、8.56、9.41、6.79、7.89、5.99<sup>[7]</sup>, 当 pH 值变化时, 电离性和极性将出现不同程度的增大或减小, 从而影响了在色谱柱上的保留时间。不同 pH 值条件下样品的 HPLC

色谱峰见图 3 (a) (b) (c) (d)。

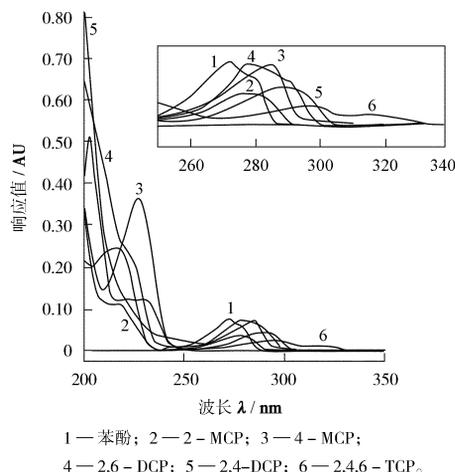


图 1 标准样品 UV 光谱

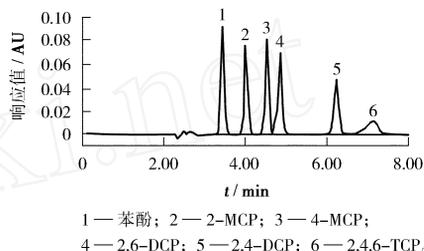


图 2 标准样品 HPLC 色谱峰

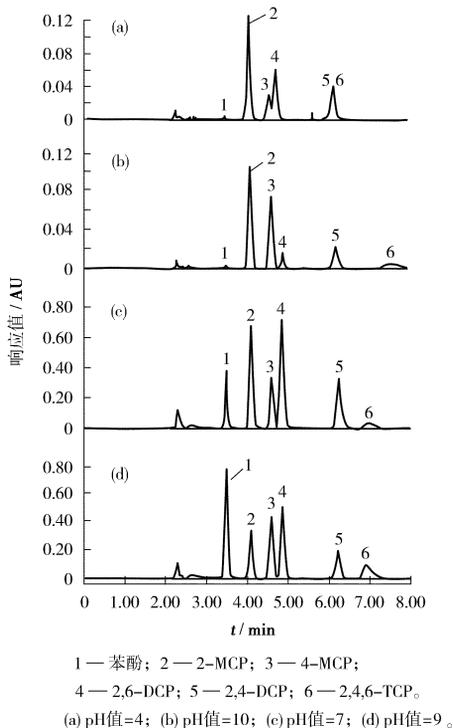


图 3 不同 pH 值条件下样品的 HPLC 色谱峰

### 2.3 标准曲线与检出限

将 100 mg/L 苯酚及其 5 种氯化中间体的混标使用液用 20% 甲醇溶液逐级稀释配制成 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 标准溶液系列,

按上述色谱条件重复进样 3 次,记录峰面积。以质量浓度为横坐标、峰面积的平均值为纵坐标绘制标准曲线,见表 1。

根据 3 倍信噪比 ( $S/N = 3$ ) 计算检出限,结果见表 1。

表 1 标准曲线与检出限

组分	回归方程	相关系数 $r$	线性范围 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	检出限 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
苯酚	$Y = 1.06 \times 10^4 X + 582$	0.999 9	0.010 ~ 20.0	0.01
2-MCP	$Y = 8.76 \times 10^4 X + 879$	0.999 9	0.020 ~ 20.0	0.02
4-MCP	$Y = 7.92 \times 10^4 X - 944$	0.999 9	0.020 ~ 20.0	0.02
2,6-DCP	$Y = 7.27 \times 10^4 X - 1.27 \times 10^3$	0.999 9	0.020 ~ 20.0	0.02
2,4-DCP	$Y = 7.83 \times 10^4 X - 1.75 \times 10^3$	0.999 9	0.020 ~ 20.0	0.02
2,4,6-TCP	$Y = 3.22 \times 10^4 X - 1.63 \times 10^3$	0.999 6	0.020 ~ 10.0	0.02

### 2.4 精密度试验

在上述色谱条件下,将同一混合标准溶液重复测定 6 次,苯酚、2-MCP、4-MCP、2,6-DCP、2,4-DCP、2,4,6-TCP 峰面积的相对标准偏差分别为 0.1%、0.2%、0.2%、0.2%、0.3%、0.8%。

### 2.5 样品测定与加标回收试验

用该方法测定某样品,并作加标回收试验,以峰面积外标法定量,结果见表 2。

表 2 样品测定与加标回收试验结果

组分	测定值 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标量 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标后测定值 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率 / %
苯酚	16.4	5.00	21.2	96.0
2-MCP	4.62	5.00	9.71	102
4-MCP	3.20	5.00	8.16	99.2
2,6-DCP	2.84	5.00	7.78	98.8
2,4-DCP	1.96	5.00	7.02	101
2,4,6-TCP	7.05	5.00	11.9	97.0

## 3 结语

采用 HPLC 法测定苯酚及其 5 种氯化中间体,

方法简单、快速,无需处理样品,可直接进样分析,测定时间短,精密度高,准确度好,适用于苯酚氯化过程中的水质检测。

#### [参考文献]

- [1] 李新纪. 环境水质中酚类优先监测物的气相色谱法测定 [J]. 色谱, 1996, 14 (1): 37 - 40.
- [2] 黄秀华, 孙郁莉. 气相色谱法测定水中酚类化合物 [J]. 中国给水排水, 2000, 16 (3): 52 - 53.
- [3] 张红雨, 张杰, 黄秀华. 固相微萃取 / GC 直接测定废水的三种氯酚 [J]. 分析科学学报, 2002, 18 (5): 421 - 423.
- [4] 尚素芬, 蒋守规. 一氯酚三氯酚和五氯酚的高效液相色谱测定方法 [J]. 河北大学学报 (自然科学版), 1995, 15 (4): 37 - 41.
- [5] 刘桂明, 邓义敏. 水中苯酚、五氯酚、2,4,6-三氯酚的高效液相色谱法 [J]. 云南环境科学, 2000, 19 (4): 59 - 61.
- [6] 王建秋, 邓延慧, 夏明芳, 等. 氯苯及其电催化降解中间产物的高效液相色谱测定 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (3): 32 - 34.
- [7] 丛燕青. 氯酚的电化学降解行为及治理研究 [D]. 杭州: 浙江大学环境与资源学院, 2005.

## · 简讯 ·

### 清洁空气可使人的寿命延长

美国一项新的研究显示,在过去 20 年里,空气质量的提高使美国人平均寿命延长了近 5 个月。这是第一次证实减少空气污染有助于延长人的寿命的研究。

1970 年,美国国会通过了《洁净空气法 (修订版)》,该法案授权环境保护署制订和执行全国标准,保护人们免受微粒、一氧化碳及其他污染物的侵害。通过在车上安装催化式排气净化器等方式,该法案在改善全国空气质量方面赢得了广泛认可。

美国环境保护署在一份声明中说,这项研究为他们制定空气中颗粒的标准提供了重要信息。环境保护署数据显示,自 2000 年以来,美国空气中颗粒的平均含量已降低了 11%。2008 年,政府研究人员报告称,美国人预期寿命首次超过 78 岁。

摘自 www.szhbj.gov.cn 2009-02-10