

# 水中酚类有机污染物 HPLC 分析及其应用

## Determination of Phenols in Contaminated Water by HPLC and Its Application

陈 伟 (上海市苏州河综合整治建设有限公司, 上海 200025)

Chen Wei (Shanghai Suzhou Creek Rehabilitation & Construction Co., Ltd., Shanghai 200025)

陈 玲 范瑾初 (同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

Chen Ling Fan Jinchu (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

**摘要** 超声辐照技术降解水中有机污染物, 其降解效率的评价需要简单、快捷和精确的分析方法。为此研究了6种优先控制酚类污染物的HPLC分离及定量分析方法, 方法的定量范围为0.4~100mg/L, 检测限介于0.34~0.79ng/ $\mu$ L。4-氯酚的超声降解实验表明, 随着反应溶液中4-氯酚初始浓度的降低, 降解效率明显提高, 因此该方法适用于超声降解过程中酚类污染物的跟踪测定。

**关键词:** 高效液相色谱法 酚类有机化合物 超声降解 4-氯酚

**Abstract** Ultrasonic irradiation is an advanced oxidation technology for degradation of organic pollutants in water treatment, and evaluation on ultrasonic efficiency requires an easy, sensitive and accurate method. This paper put stress on studying a HPLC method for separating and determining 6 priority phenols without any derivatization process. The detection range was 0.4~100mg/L and the detection limits reached 0.34~0.79ng/ $\mu$ L respectively for 6 kinds of phenols. The applied result showed that the optimized HPLC method is suitable for studying the degradation of phenols by ultrasonic irradiation, and also has a good practical value for monitoring priority phenols in water.

**Key words:** HPLC Phenols Ultrasonic degradation P-Chlorophenol

### 1 前言

酚类化合物是一类重要的水中优先控制污染物。最常用的分析方法为气相色谱法(GC)和高效液相色谱法(HPLC)<sup>[1-3]</sup>。本研究根据酚类有机物的特点, 拟建立水中6种酚类污染物简便、准确、灵敏的HPLC测定方法, 并将该方法直接应用于4-氯酚的超声辐照处理研究中, 为水中酚类污染物的超声辐照处理条件的优化提供可靠的技术保证。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

HP-1050 高效液相色谱仪, 包括 HP1050 泵系统、1040 Series II UV-二极管矩阵检测器、HPDOS 化学工作站, 美国 HP 公司产品;

乙腈: HPLC 级, 美国 Tedia 公司;

Milli-Q Plus 超纯水: 美国 Millipore 公司超纯水系统;

对苯二酚: 分析纯, 中国医药上海化学试剂站;

间苯二酚: 分析纯, 中国白鹤农药化工厂;

邻苯二酚: 分析纯, 上海试剂三厂;

苯酚: 分析纯, 上海试剂二厂;

4-氯酚: 化学纯, 上海试剂三厂;

2,4-二氯酚: 化学纯, 上海化学试剂站中心化工厂。

酚类样品储备液浓度为 1000mg/L, 存放于 4℃ 冰箱中。

#### 2.2 色谱条件

色谱柱: Synchropak RP-P 柱, 250mm  $\times$  4.6 mm I.D, 5 $\mu$ m;

流动相: 乙腈/水, 用 0.01mol/L 醋酸铵调至 pH 为 4.8, 洗脱梯度见表 1;

柱温: 25  $\pm$  0.5℃;

检测波长: UV-278nm;

进样量: 10  $\mu$ L。

#### 2.3 定性定量方法

国家自然科学基金资助, No.59738150。

第一作者陈伟, 男, 1973 年出生, 2000 年 5 月毕业于同济大学, 博士。

表 1 HPLC 流动相梯度  
Table 1 Gradient of HPLC mobile phase

时间 (min)	乙腈/水(体积比)		流速(mL/min)
	水(Milli-Q)	乙腈	
0	88	12	0.8
5	85	15	0.8
18	30	70	1.0

定性方法采用标准物质的保留时间与峰扫描光谱 2 种方式。定量方法则采用外标法以峰面积计算定量, 配制不同浓度的酚类化合物标准溶液分别进样, 绘制标准曲线。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 检测波长选择

对所测 6 种酚的标准溶液分别进行紫外光谱扫描, 发现酚类化合物在波长 215nm 及 278nm 附近有较大吸收。因绝大多数有机物在 215nm 处都有较大吸收, 为排除干扰, 选择 278nm 波长为测定波长。

#### 3.2 流动相组成及其 pH 值选择

当使用甲醇/水体系为流动相时, 色谱基线随着甲醇比例的提高而逐渐升高, 并伴有柱压增加, 给精确定量分析带来困难, 因此本研究选择乙腈/水体系作为流动相。

上述 6 种酚类化合物分离难点在于邻、间、对苯二酚 3 种异构体的分离。当流动相中初始乙腈超过 20%, 6 种酚出现时间均在 10min 内, 但邻、间、对苯二酚 3 种异构体峰形重叠、难以区分。当流动相中初始乙腈低于 10%, 色谱峰虽能分开, 但出峰时间拖长, 且峰形不好。为此, 我们选择长色谱柱, 乙腈的初始含量 12%, 前 5min 缓慢升高到 15%, 从 5min 到 18min 乙腈含量由 15% 升高到 70%。用醋酸铵调节流动相的 pH 值, 使酚类化合物均以分子态存在于流动相中, 以增加其响应值, 并消除峰形拖尾现象。结果表明在酸性条件下 (pH = 4.8), 峰形进一步得到改善, 3 种异构体得到了很好的分离, 如图 1 所示。

#### 3.3 工作曲线

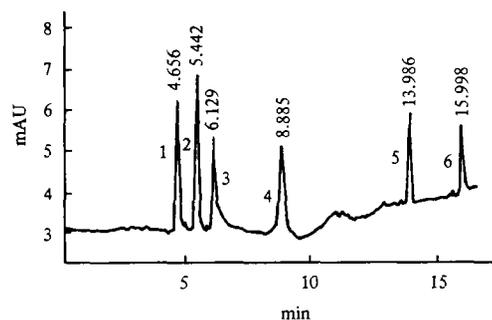
配制一系列不同浓度的标准溶液, 依次进行测定, 绘制工作曲线, 见图 2。

经一元线性回归分析, 6 种酚在 0.4 ~ 10mg/L 和 10 ~ 100mg/L 高、低 2 个浓度范围内; 峰面积与浓度呈良好的线性关系, 相关系数在 0.9894 ~ 0.9999 范围内。

#### 3.4 方法的检测限

以 5 倍信/噪 (S/N) 比计算, 得到 6 种酚类化合物的检测限, 见表 2。

#### 3.5 方法的重现性和精密度



1. 对苯二酚 2. 间苯二酚 3. 邻苯二酚  
4. 苯酚 5. 4-氯酚 6. 2,4-二氯酚

图 1 6 种酚类化合物的色谱图

Figure 1 Chromatogram of six kinds of phenols

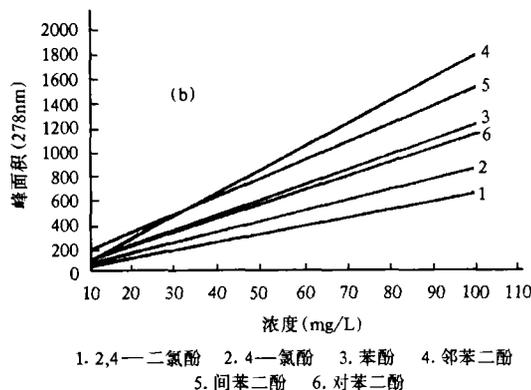
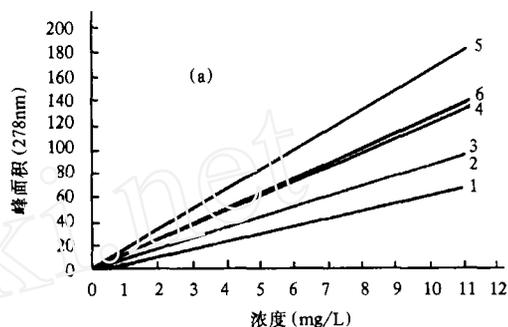


图 2 (a-b) 6 种酚类化合物的工作曲线

Figure 2 Calibration curve of six kinds of phenols

表 2 6 种酚类化合物的检出限  
Table 2 The detection limit of six phenols

酚类化合物	进样体积比 (μL)	进样量 (ng)	最小检出量 (ng)
对苯二酚	10	23.4	4.0
间苯二酚	10	22.8	3.4
邻苯二酚	10	22.9	5.7
苯酚	10	23.7	5.9
4-氯酚	10	22.7	5.7
2,4-二氯酚	10	23.7	7.9

对浓度均为 2.3mg/L 的 6 种酚混合标样在同样条件下测定 5 次, 方法的精密度见表 3。

由表 3 可知, 该方法的变异系数在 0.8% ~ 5.5% 范

表3 高效液相色谱法对酚类化合物的测定精密度  
Table 3 Detection precision of phenols by HPLC

酚类化合物	测定次数					色谱峰面积 平均值	样本标准差(S)	变异系数CV(%)
	1	2	3	4	5			
对苯二酚	28	28	25	29	27	27.4	1.52	5.5
间苯二酚	34	36	35	35	35	35.0	0.71	2.0
邻苯二酚	28	27	26	25	26	26.0	1.29	5.0
对苯二酚	28	29	28	27	27	27.8	0.84	0.8
4-氯酚	17	16.5	18	18	18	17.5	0.71	4.0
2,4-二氯酚	13	12	13	13	14	13.0	0.71	5.4

围内,说明该方法的准确度和精密度均很好。

### 3.6 4-氯酚超声降解中的应用

本试验所采用超声发生装置参见文献[4],选择4-氯酚为研究对象,其初始浓度分别为10.20、38.34和100.25mg/L,初始pH值为6.7,充氧曝气。在降解过程中每隔60min取水样1mL,并经0.22μm微孔滤膜过滤,进行HPLC定性、定量分析。4-氯酚的残留率随声强的变化曲线见图3。

由图3可以看出,3种不同初始浓度的4-氯酚水溶液经超声辐照240min,均呈一级反应,对应一级反应速率常数 $K(\times 10^{-3} \text{min}^{-1})$ 分别为6.5、2.8和1.3,4-氯酚残留量分别为2.0~17.6mg/L和74.4mg/L。对于更低浓度的4-氯酚,经超声辐照降解其残留量将更低,以至完全降解。

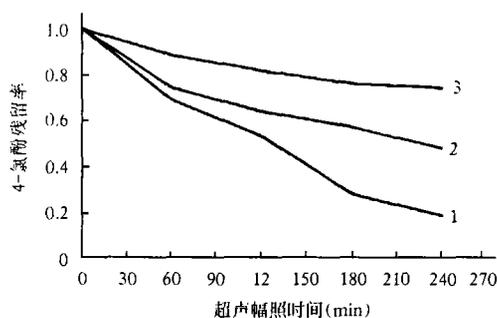


图3 4-氯酚超声降解效果

Figure 3 Degradation effect of 4-chlorophenol by ultrasound irradiation

## 4 结论

4.1 经优化的HPLC分析方法使水中6种酚类有机污染物得到了完全分离,精确定量范围为0.4~100mg/L,方法重现性好。

4.2 在相同超声辐照条件下,随着反应溶液中4-氯酚初始浓度的降低,降解效率明显提高。

## 5 参考文献

- 1 R Ressel, M Caude et A. Jardy: Chromatographie en phases liquide et supercritique. Paris: Milan, 1991.
- 2 G Musgen et al. Selective HPLC analysis of phenols in river water. HP application note 1990, publication number: 12-5952-1548.
- 3 李金昶等. GDX树脂富集——反相高效液相色谱法分离测定酚类化合物. 色谱, 1996, 14(5): 388~391.
- 4 陈伟, 范瑾初, 陈玲, 钱梦禄. 超声——过氧化氢技术降解水中4-氯酚. 中国给水排水, 2000, 16(2): 1~4.

责任编辑 王 芬 (收到修改稿日期: 2000-07-10)

(上接第474页)

浓度从 $4.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 降至 $2.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 下降了47%, 见图2。

## 4 结语

对上海地区常见易生长的22种植物监测发现, 叶片含汞量最高的为瓜子黄杨。它对汞蒸气具有很强的吸收富集能力及抗毒性能, 能富集大气本底值约100倍的量, 且生长良好。这可能与植物吸气速率有关, 具体因素仍需进一步研究。

在植物实验室模拟试验及得出吸气速率的基础上, 进行了现场效果观察, 在汞处理车间, 当叶片覆盖与室内容积比约0.55时, 降汞效果为60%。在室外, 当汞污染源周围形成瓜子黄杨植物屏障时, 空气中汞浓度下降了47%, 说明植物净化空气中汞是可行的。

## 5 参考文献

- 1 马小杰等. 被动吸收法控制室内汞污染的理论探讨和初步试验. 上海环境科学, 1990, 9(3): 15.
- 2 马小杰. 气态汞污染源的扩散污染及其特点. 上海环境科学, 1989, 8(5): 15.

责任编辑 陆文浩 (收到修改稿日期: 2000-03-06)