

# 离子色谱-紫外检测法同时测定水中5种氯酚类化合物

张婧婧, 张昊, 霍宗利

(江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

**摘要:**建立了同时测定水中5种氯酚类化合物的离子色谱-紫外检测法。水样经0.45 μm水相针式滤器过滤后,以250 nm为检测波长,5%的氨水甲醇-1%的硫酸铵溶液(V:V=80:20)为流动相进行检测。结果表明,在2-氯酚质量浓度为0.1~1.6 mg/L,其余4种氯酚质量浓度为0.01~0.16 mg/L范围内,线性相关系数均>0.999;2-氯酚和2,4-二氯酚的检出限分别为0.03和0.004 mg/L,其余3种氯酚的检出限为0.003 mg/L。低、中、高3种加标浓度样品的加标回收率为94.1%~100.8%,相对标准偏差(RSD)为2.5%~9.9%。该方法前处理简单,灵敏度、准确度和精密度均较好,适用于基层检测机构对生活饮用水中5种氯酚类化合物的日常快速检测。

**关键词:**离子色谱-紫外检测法;氯酚类化合物;过滤

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)06-0043-03

## The Simultaneous Determination of 5 Chlorophenols in Water Samples by Ion-chromatography with UV Detection Method

ZHANG Jing-jing, ZHANG Hao, HUO Zong-Li

(Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

**Abstract:** An ion-chromatography with UV detection method was established for simultaneous determination of 5 chlorophenols in water samples. The water sample was filtered through a 0.45 μm aqueous phase syringe filter, the detection wavelength was set by 250 nm, and the mobile phase was a mixed solution of 5% ammonia in methanol and 1% ammonium sulfate solution in a volume ratio of 80:20. The results showed that when the concentration of 2-chlorophenol was in the range of 0.1~1.6 mg/L, and the other four chlorophenols in the range of 0.01~0.16 mg/L, the linear correlation coefficients were all greater than 0.999. The detection limits of 2-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol were 0.03 and 0.004 mg/L respectively. The detection limit of the remaining three chlorophenols was 0.003 mg/L. The recovery rates of standard addition at low, medium and high concentration level were in the range of 94.1%~100.8%, with the relevant standard deviations (RSD) ranged from 2.5% to 9.9%. With simple pretreatment, the method showed high sensitivity, good accuracy and precision, is suitable for daily fast determination of five chlorophenol compounds in drinking water samples.

**Key words:** Ion-chromatography with UV detection method; Chlorophenols; Filter

氯酚类化合物是一种在水体中广泛存在的有机污染物。它性质稳定、不易降解,很容易通过饮用水在人体内富集。由于它具有较强的致癌性,被我国列入优先控制污染物名单,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定,饮用水中2,4,6-三氯酚和五氯酚的限值分别为0.2和0.009 mg/L<sup>[1]</sup>。

目前,测定氯酚类化合物的方法主要有高效液相色谱法<sup>[2-6]</sup>、高效液相色谱-质谱联用法<sup>[7-8]</sup>、气相色谱法<sup>[9-12]</sup>和气相色谱-质谱联用法<sup>[13-17]</sup>。由于氯酚类化合物极性较强,气相色谱-质谱联用法的前处理过程大多采用液液萃取和衍生化法来改善峰形,增加灵敏度,因而操作烦琐、耗时长,且需

收稿日期:2022-02-28;修订日期:2022-05-07

基金项目:江苏省青年医学人才基金资助项目(QNRC2016543)

作者简介:张婧婧(1983—),女,副主任技师,硕士,从事理化检测工作。

要消耗大量有机溶剂。液相色谱-质谱联用法虽不需要特殊的前处理过程,但是氯酚类化合物在 $C_{18}$ 柱上不易保留,易受杂质干扰。

考虑到氯酚类化合物的高极性性质,采用离子色谱法对其进行分离,由于此类化合物的电导较低,因此并未采用电导检测器,而是选用紫外检测器,以实现水中5种氯酚类化合物的同时测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

ICS-1500 离子色谱仪、UltiMate 3000 紫外可见检测器(美国赛默飞世尔科技公司);AB204S 电子分析天平(美国梅特勒托利多公司);0.45  $\mu\text{m}$  水相针式滤器(美国密理博公司);戴安 IonPac AS7 (4  $\times$  250 mm) 分析柱、戴安 IonPac AG7 (4  $\times$  50 mm) 保护柱(美国赛默飞世尔科技公司)。

### 1.2 试剂

氯酚标准品:2-氯酚(99.9%)、2,4-二氯酚(99.8%)、2,4,6-三氯酚(99.8%)、2,3,4,6-四氯酚(99.8%)、五氯酚(99.9%),均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。甲醇(HPLC级,德国VWR公司);硫酸铵(分析纯,南京化学试剂一厂);氨水(优级纯,南京化学试剂有限公司);纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

### 1.3 标准溶液配制

称取5种氯酚标准品适量,溶于甲醇,配成混合标准储备溶液,其中2-氯酚的质量浓度为10.0 mg/mL,其余4种氯酚的质量浓度均为1.0 mg/mL,于-4  $^{\circ}\text{C}$  条件下避光保存。然后再用甲醇逐级稀释,配置成混合标准使用液,其中2-氯酚的质量浓度为10.0 mg/L,其余4种氯酚的质量浓度为1.0 mg/L。

### 1.4 样品前处理

水样经0.45  $\mu\text{m}$  水相针式滤器过滤。

### 1.5 色谱条件

分析柱和保护柱的柱温均为30  $^{\circ}\text{C}$ ,流动相为5%的氨水甲醇-1%的硫酸铵溶液( $V:V=80:20$ );流速为1.0 mL/min;进样量为200  $\mu\text{L}$ ;紫外检测波长为250 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测波长的选择

使用紫外可见分光光度计分别对质量浓度为

10 mg/L的5种氯酚标准溶液进行全波长扫描,结果表明,2-氯酚的吸收峰在236和294 nm处,2,4-二氯酚的吸收峰在246和307 nm处,2,4,6-三氯酚的吸收峰在246和312 nm处,2,3,4,6-四氯酚的吸收峰在250和316 nm处,五氯酚的吸收峰在251和322 nm处。这5种氯酚标准溶液在250和310 nm处均有较强的吸收峰,故分别使用500  $\mu\text{L}$  质量浓度为1 mg/L的5种氯酚标准溶液,在紫外可见检测器中对250和310 nm波长附近进行信号扫描。结果表明,5种氯酚标准溶液在250 nm处响应较好且基线平稳,峰形良好,而在310 nm下响应较弱,因此,选择检测波长为250 nm。

### 2.2 色谱条件的选择

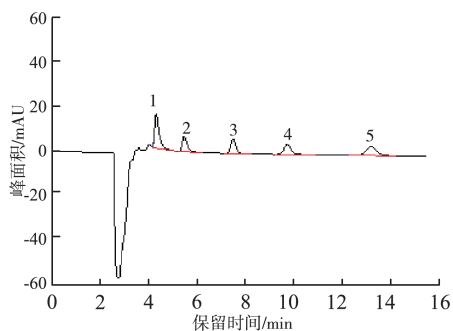
考虑到强碱性溶液不适用于紫外检测器,因此选择非强碱性的氨水和硫酸铵溶液进行洗脱。分别考察了3种4%的氨水甲醇-1%的硫酸铵溶液( $V:V=40:60,60:40$ 和 $80:20$ )。实验发现,随着氨水甲醇比例的增加,5种氯酚的保留时间随之缩短,当甲醇为80%时,保留时间在15 min左右最合适。随后考察了3%、4%和5%的氨水甲醇,发现随着氨水浓度的增加,5种氯酚的色谱峰分离度更高,峰形更尖锐,响应更强。这是因为随着氨水浓度的增加,溶液pH值增加,促进了氯酚的电离。继续考察0.5%、1%和2%的硫酸铵溶液,发现随着硫酸铵浓度的增加,保留时间、峰形以及响应均无明显变化。因此选择5%的氨水甲醇-1%的硫酸铵溶液( $V:V=80:20$ )作为流动相。2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚和五氯酚的酸度系数( $\text{pK}_a$ )分别为8.52、7.89、6.23、5.22和4.70,随着它们酸度的增强,在分析柱中的解离也增强,交换也随之增强,保留时间更长,这5种氯酚的保留时间分别为4.32、5.47、7.50、9.73和13.20 min。

### 2.3 干扰试验

考察水中共存离子对目标化合物的影响。实验结果表明,硝酸盐和亚硝酸盐的最大吸收波长为220 nm,在本实验的检测波长250 nm条件下,这2种化合物无明显的紫外吸收,当它们的质量浓度均为10 mg/L时,对实验不存在干扰;氯化物和硫酸盐在波长200 nm以上无明显的紫外吸收,当它们的质量浓度均为100 mg/L时,对实验不存在干扰。

## 2.4 标准曲线及方法检出限

分别吸取5种氯酚标准使用液0.50, 1.0, 2.0, 4.0和8.0 mL, 置于50 mL容量瓶中, 用纯水稀释至刻度。配制成2-氯酚质量浓度为0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.60 mg/L, 其余4种氯酚质量浓度为0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16 mg/L的标准系列溶液, 进行色谱分析, 以被测组分的峰面积对相应的质量浓度做标准曲线。取2-氯酚质量浓度为0.10 mg/L, 其余4种氯酚质量浓度为0.01 mg/L的标准点, 重复测定8次, 按照公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限 [ $t_{(n-1, 0.99)}$ 取2.998,  $S$ 为平行测定的标准偏差]。5种氯酚的色谱图见图1, 线性方程、相关系数及方法检出限见表1。



注:1—2-氯酚;2—2,4-二氯酚;3—2,4,6-三氯酚;  
4—2,3,4,6-四氯酚;5—五氯酚。

图1 5种氯酚的色谱图

表1 5种氯酚的线性方程、相关系数及方法检出限

化合物	线性方程	相关系数	检出限/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
2-氯酚	$y = 4.1235x - 0.1969$	0.9997	0.03
2,4-二氯酚	$y = 14.542x - 0.0198$	0.9999	0.004
2,4,6-三氯酚	$y = 13.927x + 0.0128$	0.9995	0.003
2,3,4,6-四氯酚	$y = 13.259x + 0.0146$	0.9999	0.003
五氯酚	$y = 10.665x - 0.0579$	0.9994	0.003

## 2.5 准确度和精密度

分别吸取5种氯酚混合标准使用液1.0, 2.0和4.0 mL, 分别加入50 mL自来水中(未检测出这5种氯酚), 配制成2-氯酚质量浓度为0.2, 0.4, 0.8 mg/L, 其余4种氯酚质量浓度为0.02, 0.04, 0.08  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的低、中、高3种加标浓度的样品。每个加标样品做6个平行, 进行加标回收率和精密度实验, 结果见表2。由表2可见, 5种氯酚在3个不

同加标量下的回收率为93.2%~100.8%, 相对标准偏差(RSD)均<10%。

表2 5种氯酚的准确度和精密度( $n=6$ )

化合物	加标量/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	平均测定值/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	平均回收 率/%	RSD/%
2-氯酚	0.20	0.193	96.5	9.9
	0.40	0.390	97.6	6.3
	0.80	0.753	94.1	3.8
2,4-二氯酚	0.02	0.019	93.2	8.3
	0.04	0.038	95.5	6.6
	0.08	0.081	100.8	3.7
2,4,6-三氯酚	0.02	0.019	94.2	4.7
	0.04	0.039	96.9	2.9
	0.08	0.080	99.8	2.5
2,3,4,6-四氯酚	0.02	0.020	99.8	6.3
	0.04	0.039	98.4	4.4
	0.08	0.079	98.3	7.5
五氯酚	0.02	0.019	94.3	5.4
	0.04	0.039	97.6	6.8
	0.08	0.076	95.2	6.5

## 2.6 实际样品测定

用本方法测定了10份自来水样品, 均未检出5种氯酚类化合物。在氯酚的模拟消毒生成实验中, 检测到2,4,6-三氯酚, 其余4种均未检出。

## 3 结语

建立了同时测定水样中5种氯酚类化合物的离子色谱-紫外检测法。方法前处理简单, 无须富集浓缩, 过滤后即可直接进样; 检测时间短(<15 min); 灵敏度高, 2-氯酚的检出限为0.03 mg/L, 2,4-二氯酚的检出限为0.004 mg/L, 其余3种氯酚的检出限为0.003 mg/L; 精密度良好(RSD < 10%), 准确度较高(回收率 > 90%)。方法适用于基层检测机构对生活饮用水的日常快速检测。

## [参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB/T 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 欧天成, 郭艳芬, 陈少芳, 等. 高效液相色谱法同时测定水中挥发性酚(以苯酚计)、2,4,6-三氯酚、五氯酚[J]. 世界最新医学信息文摘, 2018, 18(20): 1-2.
- [3] 黎钰韬. 固相萃取-高效液相色谱仪测定水中的五种酚类化合物[J]. 广东化工, 2020, 47(21): 134-136.

(下转第81页)

体系的构建为充分利用现有监测井,避免监测井重复建设,节约监测井建设及维护成本,推进地下水环境监测网建设提供技术支撑。

#### [参考文献]

- [1] 环境保护部. 环境影响评价技术导则 地下水环境: HJ 610—2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [2] 生态环境部. 地下水环境状况调查评价工作指南[S/OL]. (2021-07-20) [2022-03-12]. <http://sthjj.nc.gov.cn/negbj/dxswrfz/202107/0a24bab0d0c143ffa08d97c4209155db.shtml>.
- [3] 生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164—2020 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [4] 中国环境监测总站. 地下水环境监测井建井技术指南(试行)[S/OL]. (2013-07-25) [2022-03-12]. [http://www.cnemc.cn/gzdt/wjtz/201307/t20130725\\_648509.shtml](http://www.cnemc.cn/gzdt/wjtz/201307/t20130725_648509.shtml).
- [5] 中华人民共和国国土资源部. 地下水监测井建设规范: DZ/T 0270—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [6] 中华人民共和国国土资源部. 水文水井地质钻探规程: DZ/T 0148—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [7] 中华人民共和国国土资源部. 区域地下水位监测网设计规范: DZ/T 0271—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [8] 中华人民共和国国土资源部. 区域地下水水质监测网设计规范: DZ/T 0308—2017[S]. 北京: 地质出版社, 2017.
- [9] 中华人民共和国国土资源部. 地下水监测网运行维护规范: DZ/T 0307—2017[S]. 北京: 地质出版社, 2017.
- [10] 中华人民共和国水利部. 地下水监测站建设技术规范: SL 360—2006[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006.
- [11] 中华人民共和国住房和城乡建设部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 地下水监测工程技术规范: GB/T 51040—2014[S]. 北京: 中国计划出版社, 2014.
- [12] 秦磊, 刘景兰, 葛菲媛, 等. 地下水环境监测井现状调查方法的研究[J]. 当代化工研究, 2022(6): 69-71.
- [13] 王纪科. 井灌区井径优化方法探讨[J]. 西北农业大学学报, 1997, 25(2): 94-97.
- [14] 张景林. 水文地质参数与井径设计[J]. 水文地质工程地质, 1993(1): 58-60.
- [15] 刘景兰, 葛菲媛, 石文学, 等. 井下电视在地下水环境监测井调查中的应用[J]. 中国锰业, 2021, 39(6): 72-76.

栏目编辑 谭艳

(上接第45页)

- [4] GABRIELA M S, LARINE K, LUCAS D, et al. Determination of fifteen phenols in wastewater from petroleum refinery samples using a dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography with a photodiode array detector [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146: 722-728.
- [5] FERIAL G, AMIRHASSAN A. Microcrystalline cellulose/metal-organic framework hybrid as a sorbent for dispersive micro-solid phase extraction of chlorophenols in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1626: 1-7.
- [6] HASHEMI S H, NAJARI F. Response surface methodology of pre-concentration of chlorophenols from seawater samples by molecularly imprinted stir bar sorptive extraction combined with HPLC: box - behnken design [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2019, 57(3): 279-289.
- [7] 陈晓红, 闵剑青, 王倩, 等. 两性离子液体膜微萃取-液相色谱串联质谱法测定水中5种氯酚[J]. *理化检验-化学分册*, 2017, 53(11): 1276-1280.
- [8] 王群利, 陈晓红. 同位素内标稀释-分散固相萃取-液相色谱串联质谱测定环境水中五氯酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2020, 30(7): 775-778.
- [9] 林野, 张权, 刘文政, 等. 气相色谱法快速测定生活饮用水中4种氯酚类化合物残留[J]. *微量元素与健康研究*, 2017, 34(6): 54-56.
- [10] 张权, 殷忠. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定生活饮用水中的氯酚化合物[J]. *微量元素与健康研究*, 2020, 37(2): 64-66.
- [11] 全露露, 徐娟, 郝双, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中五氯酚[J]. *中国卫生产业*, 2017, 14(10): 31-33.
- [12] 张权, 李磊, 林野, 等. 正交实验优化 BSTFA 衍生-气相色谱法快速测定水中4种氯酚化合物[J]. *环境与职业医学*, 2017, 34(9): 831-835.
- [13] 刘斌, 孙红梅, 陈山, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法测定水中2,4,6-三氯酚[J]. *环境监控与预警*, 2019, 11(3): 36-39.
- [14] 崔君. 改进的五氟苯基溴衍生化反应测定水中酚类化合物[J]. *分析实验室*, 2021, 40(1): 54-58.
- [15] 周弛, 王斐, 张会强, 等. HPLC 和 HPLC-MS/MS 测定地表水中酚类化合物[J]. *环境监测管理和技术*, 2016, 28(4): 46-49.
- [16] 何正和, 魏云计, 何健, 等. 液液萃取-气相色谱/串联质谱法测定水中五氯酚及其钠盐[J]. *环境监测管理和技术*, 2021, 33(2): 49-51.
- [17] 蔡灏兢, 陈广银, 夏飞. 柱前衍生化-固相萃取-气相色谱法快速测定水中五氯酚[J]. *环境监控与预警*, 2018, 10(5): 22-25.