

赵悦, 秦晓鹏, 刘菲. 水体中主要阴离子及 pH 值对双氯芬酸液相色谱定量的影响[J]. 岩矿测试, 2018, 37(1): 79-86.
ZHAO Yue, QIN Xiao-peng, LIU Fei. Effects of Anions and pH on the Determination of Diclofenac in Water Solutions by High Performance Liquid Chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 79-86.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201704260067】

水体中主要阴离子及 pH 值对双氯芬酸液相色谱定量的影响

赵悦¹, 秦晓鹏², 刘菲^{1*}

1. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 中国地质大学(北京)地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京 100083;
2. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 土壤污染效应与环境基准二级学科, 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 双氯芬酸(DCF)是一种常用的非甾体消炎药,随着生产量和使用量的不断增大,其在环境中被频繁检出。DCF能在生物体内富集,对生物具有潜在毒性,已经引起了广大学者的关注。DCF的准确定量是开展其相关研究的基础,在应用液相色谱测试DCF的过程中,通常通过前处理消除样品基质干扰,但关于基质如何干扰DCF测量并没有详细研究。为了满足野外及实验室测试需要,本文针对高效液相色谱-紫外检测DCF过程中,水体中常见的阴离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- ,液相色谱流动相组成和水样pH对DCF准确定量的影响展开研究。结果表明:① SO_4^{2-} 和 Cl^- 对DCF的最大吸收波长(277 nm)没有影响,但是 NO_3^- 的存在会使DCF的最大吸收峰发生偏移,产生红移现象,并且使吸光度略微增大;②同等条件下,在酸性介质(pH < 5)中DCF的定量结果比在碱性介质中的低。与碱性介质(pH = 7.26)中DCF的峰面积相比,样品在pH = 2.01的酸性介质中测得的峰面积减少73.14%,因此在碱性条件下DCF定量更为准确。

关键词: 水体; 双氯芬酸; 高效液相色谱法; 阴离子; pH; 流动相

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** A

非甾体抗炎药是一类具有抗炎、镇痛、解热等作用的药物,它是目前全球使用量最大的药物种类之一。双氯芬酸(DCF)是一种衍生于苯乙酸的新一代非甾体抗炎药,由于其具有优良的药物特质而得以大量使用。DCF分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$,分子量为296.15,是小分子有机物,在水溶液中的溶解度相对较高,如在25℃时的溶解度为2.37 mg/L,其酸碱解离常数 $\text{p}K_a = 4.15$, $\log K_{ow} = 4.51$ ^[1]。DCF在国内外许多地表水和地下水中有不同程度的检出,最高浓度达到4400 ng/L^[2-8]。并且,DCF也是饮用水中被检出的少数几种药物及个人护理品(PCPs)之一^[9]。DCF进入环境后,其原型和降解产物都会对生物产生不利影响。已有研究表明,斑马鱼胚胎在

接触DCF(0.03 μg/L)90 min后,胚胎脂质过氧化减少;另外,DCF也具有植物毒性,刺毛耳蕨在DCF浓度为0.3 μg/L的水体中暴露48 h后,其线粒体活性发生了改变^[10]。并且,DCF在水体中能够快速光解,生成其他物质^[11],当DCF水溶液接受光照53 h后,对绿藻的毒性增加六倍^[12]。

基于DCF在环境中的频繁检出及潜在的生态危害,准确定量DCF至关重要,这也是开展其环境行为研究的基础。目前,常用的DCF测定方法主要有紫外分光光度法^[13-14]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[15]、高效液相色谱-紫外检测法^[16]、高效液相色谱-光电二极管阵列检测法^[17-18]、高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)^[19]和高效液相色谱-串联

收稿日期: 2017-04-26; 修回日期: 2017-08-06; 接受日期: 2017-09-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41572229); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160312)

作者简介: 赵悦, 博士研究生, 主要从事地下水及土壤污染监测与修复研究。E-mail: zhaoyue_love@163.com。

通信作者: 刘菲, 教授, 博士生导师, 主要从事有机物污染监测与地下水污染治理研究工作。E-mail: feiliu@cugb.edu.cn。

质谱法(HPLC-MS/MS)^[20]等。其中,GC-MS主要应用于易挥发化合物的检测,测定DCF时需要先将其衍生化,再进行测试,但是衍生化过程比较繁琐,易引入分析误差^[15];HPLC-MS和HPLC-MS/MS的抗干扰能力强,检出限低,但仪器比较昂贵,不易普及。高效液相色谱-紫外检测法的干扰因素较少,线性范围宽,灵敏度高,因此在实验研究中被广泛使用^[21-24]。

在以往使用HPLC-MS法测定DCF的研究中,大多数关注DCF纯品的测定,对于实际水样的基质效应,特别是水样中共存阴离子对测定影响的报道不多。同时,以往主要考察了DCF在偏中性和碱性介质中^[12,25-26]的环境行为,而对其在酸性介质中的研究较少,因此对于DCF在酸性介质中定量的准确性也缺少系统研究。本研究主要探究了在高效液相色谱-紫外检测法测定过程中,背景电解质种类(如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-),液相色谱流动相组成和水样pH值对DCF测定的影响,以期直接进样准确定量水样中的DCF提供技术支持,也为其他学者开展DCF研究提供相关依据。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

高效液相色谱仪(LC-20AT,日本岛津公司),配有XDB-C18色谱柱(150 mm×4.6 mm,5 μm,安捷伦公司);紫外可见分光光度计(惠普8453)。

pH计(PB-10,德国赛多利斯公司),电子分析天平(AL204-IC,瑞士梅特勒-托利多公司),控温摇床(QYC-2102C,上海福玛实验设备有限公司)。

双氯芬酸(>98%,日本TCI公司),甲醇(色谱纯,Burdick & Jackson公司)。其他试剂如磷酸、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠等均为分析纯。

实验用水为超纯水。

1.2 标准品的制备

DCF储备液:精确称取DCF标准品1.0000 g,用甲醇溶解后定容至100 mL棕色容量瓶中,得到浓度为10 g/L的DCF储备液,于4℃冰箱中避光保存。将DCF储备液用超纯水稀释,作为实验中使用的工作溶液。

1.3 仪器测定条件

DCF的浓度采用高效液相色谱法进行测定。测试方法如下:①流动相A为pH=2.5的磷酸盐缓冲液(浓度为0.025 mol/L),流动相B为甲醇,流动相A:B=30:70(V/V);流速1.0 mL/min;进样量

20 μL;柱温30℃。②检测器为紫外检测器,检测波长采用DCF的最大吸收波长277 nm。

2 结果与讨论

2.1 水体中主要阴离子的影响

天然水体中存在着大量的硫酸根、硝酸根和氯离子,含量十分稳定,对药物在环境中的存在及检测产生一定的影响。例如,硝酸根是一种光敏剂,它能够在受到光照下产生活性氧物种,影响DCF在水体中的光降解行为^[27]。另外硝酸根在200~400 nm具有紫外吸收,PPCPs的最大紫外吸收波长也在此范围内,如氟甲喹的最大吸收波长为248 nm,环丙沙星的最大吸收波长为278 nm^[28]。因此硝酸根的存在,对PPCPs的检测可能产生一定程度的干扰。

为了研究水中常见阴离子对DCF测定的影响,本实验选择硝酸钠、硫酸钠和氯化钠为背景电解质进行研究。首先配制5 mg/L的DCF溶液,在溶液中分别加入不同质量的电解质,使溶液中的硝酸钠、硫酸钠和氯化钠最终浓度分别为0.01 mol/L、0.0033 mol/L和0.01 mol/L,即溶液的离子强度为0.01 mol/L。用紫外可见分光光度计进行光谱扫描(200~600 nm),结果如图1a所示。从图中可以看出, Cl^- 和 SO_4^{2-} 在200~600 nm范围内没有吸收峰。加入氯化钠和硫酸钠的样品与无电解质条件下DCF的吸收峰相比,几乎完全重合,说明 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的存在对DCF的紫外吸收峰没有影响。但是 NO_3^- 在200~400 nm有较强的吸收峰,硝酸钠为背景电解质的DCF溶液与超纯水中溶解的DCF的吸收峰对比,发生了红移现象,最大吸收波长从277 nm变为280 nm,并且吸光度略微增大,这可能是硝酸根的紫外吸收峰和DCF紫外吸收峰相互叠加的结果。另外,在硝酸钠存在的强酸性条件下(pH=2),红移现象更明显,最大吸收波长从277 nm变为300 nm,与超纯水中DCF的吸收峰相比,吸光度减小0.03,但是与含硝酸钠的DCF溶液(pH=5.1±0.1)相比,吸光度减小0.062。因此,DCF的最大紫外吸收波长也受体系pH值的影响(图1b)。

2.2 流动相组成对DCF测试的影响

在使用高效液相色谱对DCF进行测定时,一般都是采用甲酸、乙酸、磷酸调节流动相pH或者直接用磷酸盐缓冲液作为无机相流动相^[21-24],同时流动相的pH值一般在2.5左右。本研究中,为了对DCF进行准确测定,参考其他学者的研究,选择了6种流动相进行研究,分别是:(a)甲醇+水(磷酸调

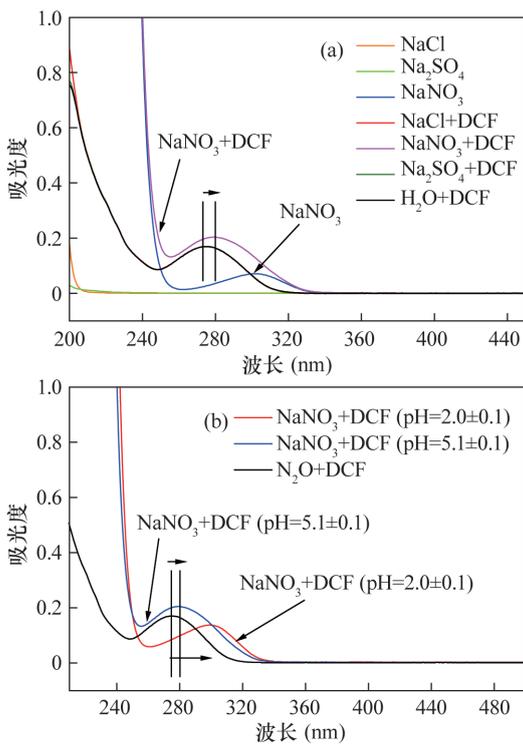


图 1 常见阴离子对 DCF 紫外吸收峰的影响

Fig. 1 Effects of common anions on the ultraviolet absorption peak of DCF

节 pH = 2.5) = 80 : 20^[21], (b) 甲醇 + 0.025 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH = 2.5) = 70 : 30^[29], (c) 甲醇 + 1% 冰醋酸水溶液 = 75 : 25^[23], (d) 乙腈 + 水 = 70 : 30^[24], (e) 乙腈 + 0.1% 甲酸水溶液 = 75 : 25^[30], (f) 乙腈 + 0.1% 磷酸水溶液 = 60 : 40^[17]。其他测试条件与 1.3 节相同,获得的液相色谱图如图 2 所示。

调节 pH = 2.5 流动相组成为: a—甲醇 (20 : 80, V/V); b—0.025 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH = 2.5) + 甲醇 (30 : 70, V/V); c—超纯水 (1% 冰醋酸) + 甲醇 (25 : 75, V/V); d—超纯水 + 乙腈 (30 : 70, V/V); e—超纯水 (0.1% 甲酸) + 乙腈 (25 : 75, V/V); f—超纯水 (0.1% 磷酸) + 乙腈 (40 : 60, V/V)。

从图 2 中可以看出,在不同的流动相组成下, DCF 的色谱峰均在 11 min 内出峰,但是保留时间和峰高存在很大的差别。其中,当流动相为 75% 乙腈 + 25% 甲酸水溶液时 (图 2e), DCF 的保留时间最短,为 2.915 min,同时色谱峰也最高 (1.0 mg/L: 7327; 1.5 mg/L: 11044),峰形最好;当流动相为 70% 甲醇 + 30% 磷酸盐缓冲液时 (图 2b), DCF 的

保留时间最长,为 9.227 min,同时色谱峰最低 (1.0

表 1 不同流动相体系下 DCF 的色谱峰的特点

Table 1 Characteristics of chromatographic peak of DCF in different mobile phases

流动相体系	1.0 mg/L				1.5 mg/L			
	出峰时间	峰面积	峰高	容量因子 (k')	出峰时间	峰面积	峰高	容量因子 (k')
甲醇 + 水 (磷酸调节 pH = 2.5) = 80 : 20	4.348	45895	5681	1.898	4.352	67706	8309	1.685
甲醇 + 磷酸盐缓冲液 (pH = 2.5) = 70 : 30	9.227	47942	3178	4.901	9.229	71853	4769	4.824
甲醇 + 1% 冰醋酸水溶液 = 75 : 25	6.004	48223	4475	2.153	5.999	72287	6711	2.152
乙腈 + 水 = 70 : 30	3.223	45100	6885	1.061	3.243	67807	10012	1.064
乙腈 + 0.1% 甲酸水溶液 = 75 : 25	2.915	44858	7327	0.594	2.912	67669	11044	0.594
乙腈 + 0.1% 磷酸水溶液 = 60 : 40	5.158	44227	5306	1.774	5.159	66662	7966	2.125

mg/L: 3178; 1.5 mg/L: 4769), 峰形也比较差, 色谱峰相对较宽。表 1 列出了不同流动相体系下 DCF 色谱峰的特点。

如图 2b 和 d 所示, 当有机相和磷酸盐 (或超纯水) 的比例一定 (70 : 30), 乙腈作为流动相时, DCF 的出峰时间更短, 而且色谱峰也更高, 容量因子 k' 也较小, 如表 1 所示。这主要是因为乙腈的极性比甲醇大, 洗脱能力强。当有机相比例较高时, 出峰比较早, 不利于目标物质峰和溶剂峰 (2 min 左右) 的分离, 此时容量因子 k' 也比较小, 均小于 2, 而比较适宜的 k' 值范围为 $1 \leq k' \leq 10$, 最好在 2 ~ 5 之间, 并且在进行实际样品测量时, 也可能受到样品基质造成的干扰。相对于其他水相流动相而言, 磷酸或磷酸盐缓冲液的缓冲性能好, 而且洗脱能力更强, 因此在进行 DCF 实验样品分析时, 为了防止样品 pH 不同而引起的测试问题, 选用磷酸或磷酸盐作为流动相中的水相。并且由于文献报道 DCF 的降解产物比 DCF 液相出峰时间早^[31-33], 因而进行环境研究时, 更倾向于选择保留时间比较长的磷酸盐 + 甲醇缓冲体系, 同时观测 DCF 及其产物的变化。

2.3 样品溶液 pH 值对 DCF 测试的影响

溶液 pH 值对有机物的存在形态有重要的影

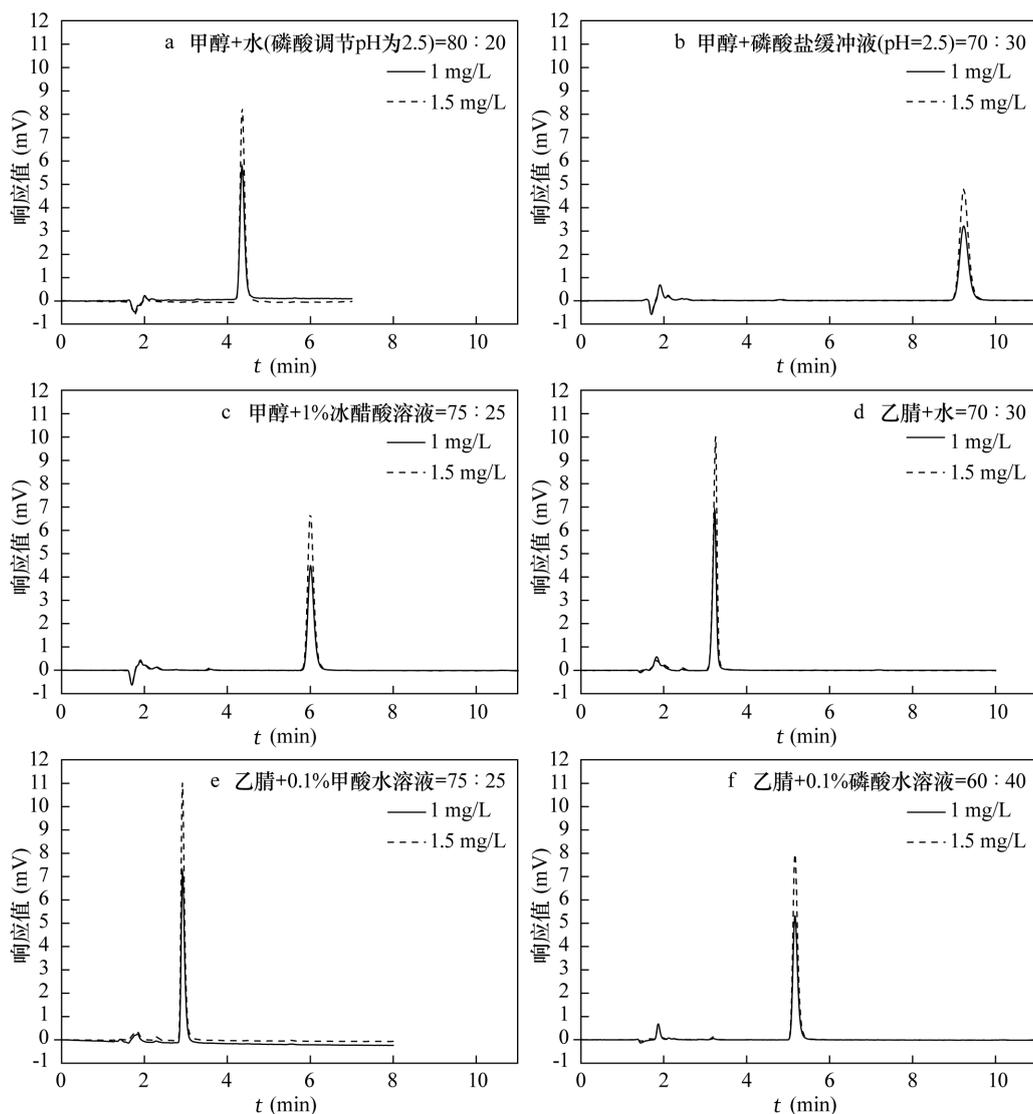


图2 不同流动相组成下 DCF 液相色谱图

Fig.2 Chromatograms of DCF in different mobile phase constitutions

响。如果有机物只有一个酸解离常数(pK_a),当溶液 pH 小于有机物的酸解离常数(pK_a)时,有机物主要以分子形态存在;当溶液 pH 大于 pK_a 时,有机物发生解离,离子态占优势。DCF 分子中含有一个羧基,因此在不同 pH 条件下,DCF 结构中羧基会发生解离,呈现出不同的形态,分子的带电性也会随之发生改变。

本研究考察了不同溶液 pH 对 DCF 测定的影响。配制浓度为 5 mg/L 的 DCF 溶液,向溶液中加入一定质量的硫酸钠作为背景电解质,使其在溶液中的最终浓度为 0.0033 mol/L。用稀硫酸和氢氧化钠调节溶液 pH,使 pH 值分别为 2、4、5、6、8,振荡 2 h 之后取样测试,结果如图 3 所示。从图 3a 中可以看出,样品 pH 值为 4.97、6.16、7.26 时测得的峰

面积相差不大,但是样品 pH 值为 2.01、3.95 时测得的峰面积明显比样品 pH 值为 6.16、7.26 时测得的峰面积小,以样品 pH 值为 7.26 时测得的峰面积为基准进行比较,样品 pH 值为 2.01 和 3.95 时测得的峰面积分别减少了 73.14% 和 36.78%。对比酸性样品($pH = 2.01$ 、 $pH = 3.95$ 、 $pH = 4.97$)和偏中性或碱性条件下的样品谱图,可以看出,在酸性条件下液相色谱中 5.07 min、7.40 min 和 7.80 min 出现较小的未知峰,而在偏碱性条件下并没有发现,说明在酸性条件下,DCF 不仅具有分子和离子形态的分布问题,而且其稳定性也受到影。

另外,用紫外分光光度计对样品在 200 ~ 600 nm 范围内进行全谱扫描,结果如图 3b 所示。可以看出,在扫描的波长范围内,没有其他吸收峰的出现。

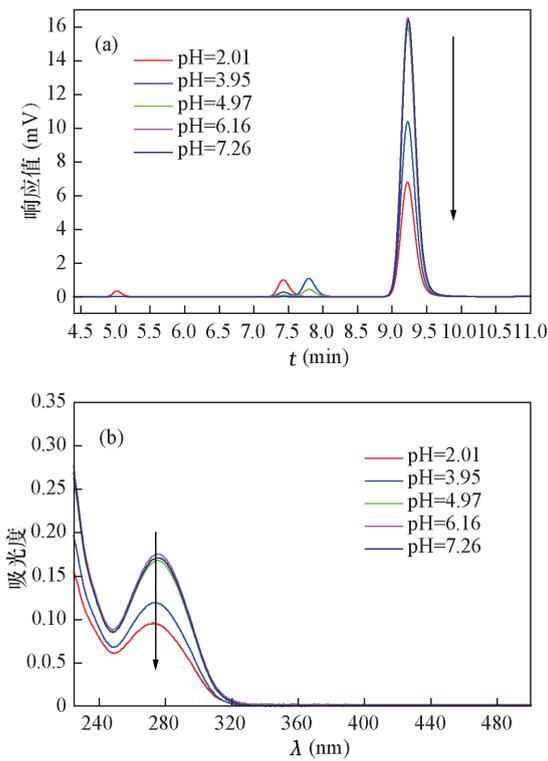


图 3 溶液 pH 值对 DCF 液相测试 (a) 和吸收峰 (b) 的影响,其中背景电解质为 0.0033 mol/L 硫酸钠

Fig. 3 Chromatograms (a) and absorption peak (b) of DCF as a function of pH in the background of 0.0033 mol/L Na_2SO_4

现。但是在 277 nm 波长处,样品的吸光度减小,这与液相色谱中峰面积的减小是相一致的,不同 pH 条件下 DCF 的峰面积和吸光度变化情况见表 2。这些现象说明 pH 对于 DCF 的测定有重要影响,其原因可能是分子态 DCF 的紫外可见吸收要小于离子态。DCF 的 pK_a 值为 4.15^[1],当样品的 pH 值为 2.01 时,DCF 几乎全部以分子态形式存在(分子态 DCF 占 99.3%),当样品 pH 值为 3.95 时,溶液中的 DCF 有一部分以离子态存在(分子态 DCF 占 41.5%)。当 DCF 为分子态时,其结构中羧基没有发生解离,可以与氨基发生分子内氢键结合^[34]。另外,从图 3a 看出,在液相色谱图上有小峰出现,这一现象也可能是 DCF 的结构在不同 pH 条件下发生可逆性改变。在酸性较强条件下,部分分子态的 DCF 可以与其他 DCF 分子通过结构中羧基发生分子间聚合,形成中心对称二聚体^[34],导致以分子态形式存在的 DCF 减少,因而与碱性条件下的样品相比,峰面积较小。总之,对于酸性条件下 DCF 的结构或新生成的未知产物,仍需要进一步的研究。

表 2 不同 pH 条件下 DCF 峰面积和吸光度

Table 2 The peak area and absorbance of DCF in different pH condition

测量参数	pH=2.01	pH=3.95	pH=4.97	pH=6.16	pH=7.26
峰面积	66478	156485	240641	249095	247508
吸光度(277 nm)	0.096	0.09	0.174	0.174	0.173

3 结论

本文主要研究了常见因素对于高效液相色谱(HPLC)定量测试 DCF 的影响,对于利用 HPLC 建立准确测试 DCF 的方法具有一定借鉴意义。研究表明:①水中的硫酸根、氯离子对 DCF 最大吸收波长没有影响,但是硝酸根有较大影响,0.01 mol/L 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 会使 DCF 最大吸收波长从 277 nm 变为 280 nm,并且吸光度增大 0.032。因此,在 DCF 测试的过程中要考虑硝酸根浓度的影响。②乙腈作为流动相中的有机相,DCF 的色谱峰更高,峰形更好。③同等条件下,与样品在 pH = 7.26 时测得的峰面积相比,样品在 pH = 2.01 时测得的峰面积减少了 73.14%,因此,在碱性条件下 DCF 定量更为准确。但是在 pH < 5 的体系中,DCF 的未知产物还不明确,仍有待深入研究。

本研究可为实际水样中天然阴离子对 DCF 测试的干扰提供依据,对于建立 DCF 测试方法及其他实验室内相关研究具有重要的实际意义。

4 参考文献

- [1] Vieno N, Sillanpää M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—A review [J]. *Environment International*, 2014, 69: 28–39.
- [2] Scheurell M, Franke S, Shah R M, et al. Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(6): 870–876.
- [3] Balakrishna K, Rath A, Praveenkumreddy Y, et al. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 137: 113–120.
- [4] López-Serna R, Jurado A, Vázquez-Suñé E, et al. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174: 305–315.
- [5] Carmona E, Andreu V, Picó Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia

- River Basin; From waste to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 484: 53 – 63.
- [6] 温智皓, 段艳平, 孟祥周, 等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 5 种典型 PPCPs 的赋存特征和生态风险 [J]. *环境科学*, 2013, 34(3): 927 – 932.
Wen Z H, Duan Y P, Meng X Z, et al. Occurrence and risk assessment of five selected PPCPs in municipal wastewater treatment plant and the receiving water [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3): 927 – 932.
- [7] Ma R, Wang B, Lu S, et al. Characterization of pharmaceutically active compounds in Dongting Lake, China: Occurrence, chiral profiling and environmental risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557: 268 – 275.
- [8] Ma R, Wang B, Yin L, et al. Characterization of pharmaceutically active compounds in Beijing, China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and its environmental implication [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 147 – 155.
- [9] Vulliet E, Cren-Olivé C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2929 – 2934.
- [10] Feito R, Valcárcel Y, Catalá M. Biomarker assessment of toxicity with miniaturised bioassays: Diclofenac as a case study [J]. *Ecotoxicology*, 2012, 21(1): 289 – 296.
- [11] Poirier-Larabie S, Segura P A, Gagnon C. Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557: 257 – 267.
- [12] Schmitt-Jansen M, Bartels P, Adler N, et al. Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1389 – 1396.
- [13] Vedenyapina M D, Borisova D A, Simakova A P, et al. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions on expanded graphite [J]. *Solid Fuel Chemistry*, 2013, 47(1): 59 – 63.
- [14] Bajpai M, Rai N, Bajpai S K. Equilibrium adsorption studies on removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sawdust-polyaniline (SD-PAn) composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(2): 1382 – 1390.
- [15] 朱小红, 李涛, 马鹏飞, 等. 气相色谱-质谱检测方法快速筛查保健食品及中成药中 8 种非甾体抗炎 [J]. *药物分析杂志*, 2012, 32(10): 1847 – 1852.
Zhu X H, Li T, Ma P F, et al. GC-MS rapid screening of eight non-steroidal anti-inflammatory drugs in health foods and traditional Chinese medicines [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2012, 32(10): 1847 – 1852.
- [16] Kaynak M S, Buyutuncel E, Caglar H J, et al. Determination of regional intestinal permeability of diclofenac and metoprolol using a newly-developed and validated high performance liquid chromatographic method [J]. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 2015, 14(1): 163 – 170.
- [17] Sotelo J L, Ovejero G, Rodríguez A, et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240: 443 – 453.
- [18] Sotelo J L, Rodríguez A R, Mateos M M, et al. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2012, 47(7): 640 – 652.
- [19] 张璟, 陈阳, 李沛, 等. 基于微透析技术及 HPLC-ESI-MS 测定大鼠关节腔透析液中双氯芬酸钠浓度及其应用 [J]. *中国临床药理学与治疗学*, 2012, 17(11): 1233 – 1239.
Zhang J, Chen Y, Li P, et al. Determination of diclofenac sodium in dialysate of joint cavity in rats based on microdialysis and HPLC-ESI-MS and its application [J]. *Chinese Journal of Clinical Pharmacology and Therapeutics*, 2012, 17(11): 1233 – 1239.
- [20] 卢红选, 刘卫国. HPLC-MS/MS 测定城市废水中的 10 种药物与个人护理用品 [J]. *地球环境学报*, 2016, 7(4): 425 – 430.
Lu H X, Liu W G. Determination of 10 pharmaceuticals and personal care products in waste water by HPLC-MS/MS [J]. *Journal of Earth Environment*, 2016, 7(4): 425 – 430.
- [21] Krajišnik D, Daković A, Milojević M, et al. Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride [J]. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 83(1): 165 – 172.
- [22] 石建稳, 艾慧颖, 王旭, 等. TiO₂/粉煤灰光催化降解双氯芬酸钠研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(2): 370 – 376.
Shi J W, Ai H Y, Wang X, et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium over the photocatalyst of TiO₂/CFA [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(2): 370 – 376.
- [23] 张楠, 刘国光, 刘海津, 等. 双氯芬酸在水环境中光降

- 解的初步研究[J]. 环境化学,2013,32(1):42-47.
- Zhang N, Liu G G, Liu H J, et al. Photodegradation mechanism of diclofenac in aqueous environment [J]. Environmental Chemistry,2013,32(1):42-47.
- [24] 于万禄,熊振湖,马华继. Photo-Fenton 法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价[J]. 环境科学学报,2009,29(10):2070-2075.
- Yu W L, Xiong Z H, Ma H J. Degradation of the emergent pollutant diclofenac in water by photo-Fenton and toxicity evaluation of its degradation products[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2009,29(10):2070-2075.
- [25] Huguet M, Deborde M, Papot S, et al. Oxidative decarboxylation of diclofenac by manganese oxide bed filter[J]. Water Research,2013,47(14):5400-5408.
- [26] 童新,王军辉. 纳米 TiO₂ 光催化氧化去除水中痕量双氯芬酸的研究[J]. 环境污染与防治,2012,34(8):53-57.
- Tong X, Wang J H. Photocatalytic oxidation of trace diclofenac in water by nanosized TiO₂ [J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34 (8): 53-57.
- [27] 张楠. 双氯芬酸在水环境中光解行为的研究[D]. 新乡:河南师范大学,2012.
- Zhang N. Study on Photolytic Behavior of Diclofenac in Aqueous Environment [D]. Xinxiang: Henan Normal University,2012.
- [28] 李璐,刘菲,陈鸿汉,等. 高效液相色谱法同时测定水体中的环丙沙星和氟甲喹[J]. 色谱,2013,31(6):567-571.
- Li L, Liu F, Chen H H, et al. Simultaneous determination of ciprofloxacin and flumequine in water samples by high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography,2013,31(6):567-571.
- [29] 冯奇奇,卜龙利,高波,等. ZnIn₂S₄ 可见光催化降解水中的双氯芬酸[J]. 环境工程学报,2017,11(2):739-747.
- Feng Q Q, Bu L L, Gao B, et al. Photocatalytic degradation of aqueous diclofenac by ZnIn₂S₄ under visible light [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2017,11(2):739-747.
- [30] Chefetz B, Mualem T, Ben-Ari J. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater[J]. Chemosphere,2008,73(8):1335-1343.
- [31] Wang Y, Liu H, Liu G, et al. Oxidation of diclofenac by potassium ferrate (VI): Reaction kinetics and toxicity evaluation[J]. Science of the Total Environment,2015,506:252-258.
- [32] Wang X, Li J R, Fu M L, et al. Fabrication and evaluation of Au-Pd core-shell nanocomposites for dechlorination of diclofenac in water[J]. Environmental Technology,2015,36(12):1510-1518.
- [33] Wang Y, Liu H, Liu G, et al. Oxidation of diclofenac by aqueous chlorine dioxide: Identification of major disinfection by products and toxicity evaluation [J]. Science of the Total Environment,2014,473:437-445.
- [34] Kovala-Demertzi D. Transition metal complexes of diclofenac with potentially interesting anti-inflammatory activity[J]. Journal of Inorganic Biochemistry,2000,79(1):153-157.

Effects of Anions and pH on the Determination of Diclofenac in Water Solutions by High Performance Liquid Chromatography

ZHAO Yue¹, QIN Xiao-peng², LIU Fei^{1*}

1. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, Key Laboratory of Groundwater Circulation and Environmental Evolution, Ministry of Education, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Soil Pollution Effect and Environmental Criteria, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Highlights

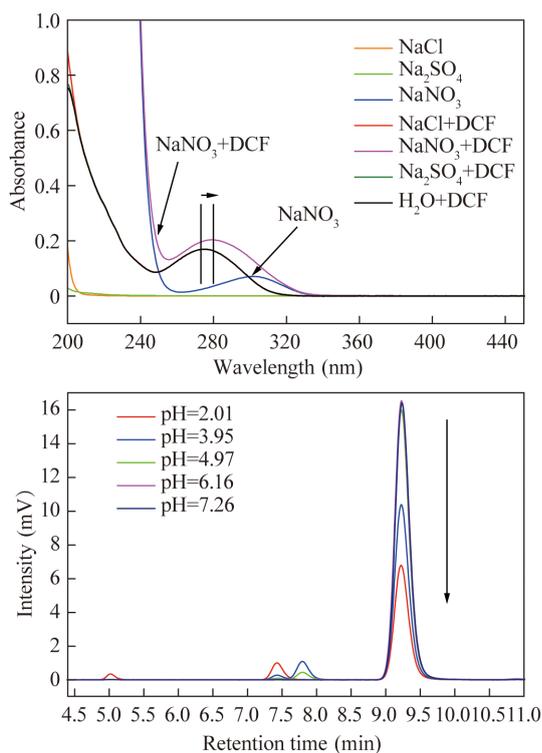
- The additions of SO₄²⁻ and Cl⁻ had no effect on the determination of diclofenac (DCF) in water.
- The presence of NO₃⁻ could lead to a red shift of maximum absorption wavelength of DCF.
- The peak height of DCF in acid medium was lower than the actual value.



UV



HPLC-UV



Abstract: Diclofenac (DCF) is one of the widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs. With the increased production and consumption, DCF is frequently detected in the environment. DCF can be enriched in organisms and has potential toxicity to several organisms, causing much concern. The accuracy determination of DCF is the basis for other studies. In a previous study, pretreatment methods were always used to eliminate matrix effects during the measurement of DCF, but how the sample matrix influences DCF measurement was not studied in details. In order to meet the need of field sample measurement and laboratory research, the effects of common anions SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- , solution pH, and mobile phase constitutions on the determination of DCF using High Performance Liquid Chromatography with the UV-Vis detector (HPLC-UV) were investigated. The results show that SO_4^{2-} and Cl^- had no effect on the maximum absorption wavelength of DCF (277 nm), but NO_3^- changed the maximum absorption wavelength of DCF (277 nm) and resulted in the red shift phenomenon. Under the same condition, the measured concentration of DCF by HPLC in acidic medium ($\text{pH} < 5$) was lower than that in an alkaline medium. Comparing with the peak area of DCF in alkaline medium ($\text{pH} = 7.26$), the peak area of DCF in acidic medium ($\text{pH} = 2.01$) decreased by 73.14%. Therefore, determination of DCF under alkaline conditions has greater accuracy.

Key words: water environments; diclofenac; High Performance Liquid Chromatography; anions; pH; mobile phase