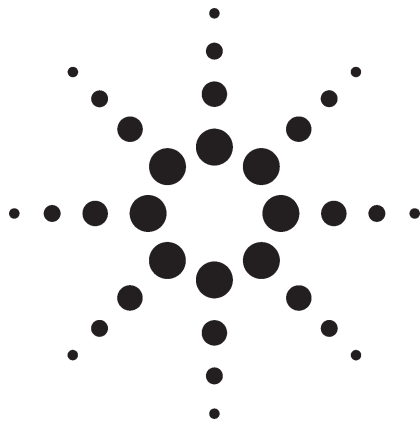


# 固相萃取和气相色谱 - 质谱分析酚类化合物应用简报



环境

## 作者

Angelica A. Reese  
Agilent Technologies, Inc.  
91 Blue Ravine Road  
Folsom, CA 95630  
USA

Harry Prest  
Agilent Technologies, Inc.  
1601 California Ave  
Palo Alto, CA 94304  
USA

## 摘要

固相萃取为分析水中痕量化合物提供了简便的分析方法。高分子树脂如聚苯乙烯-二乙烯苯比常用的十八烷基和类似的硅胶基体的固相萃取吸附剂好，特别是对极性较大的化合物。最近，安捷伦科技扩展了所提供的固相萃取产品，包括了聚苯乙烯-二乙烯苯固相萃取材料 AccuBond® ENV 小柱，专门用于环境应用。本文用以前介绍的保留时间锁定气相色谱/质谱分析方法[1]，使用这种聚苯乙烯-二乙烯苯固相萃取材料对水中浓度为10 ppb 的选定酚类分析能达到的准确度和精密度进行了初步论证。固相萃取过程快速，缩短干燥时间，且只需要两种回收率指示物 (Surrogates)。小柱经优化设计，提高了酚类化合物的回收率，

而其它小柱的回收率通常很低且不重复。苯酚的回收率超过70%，其它酚类化合物的回收率超过90%。其精密度大于5%，以平均绝对偏差表示的准确度(以百分数表示)除了2-环己基-2,4-二硝基酚之外，都大于8%。样品萃取速率高(20到25 ml/min)，萃取1升样品不到1小时即可完成。

## 前言

固相萃取(SPE)已经发展成为分离和浓缩各种样品基体中痕量分析物质的一种强有力工具。由于溶剂使用量少、简单、灵活、对分析物选择性增加，因此SPE已经逐渐取代了液液萃取。九十年代已经开发了大量应用于环境基体中各种化合物的SPE方法，这些应用主要集中于收集和浓缩水中的痕量分析物。自然界中的大多数分析物是非极性和强疏水性的，例如多氯联苯(PCB)、有机氯农药、多环芳烃(PAH)。所以，对固相萃取技术，这些化合物是相对容易的候补者并受到广泛关注。像苯酚类这样极性更强的化合物分析更困难。

SPE利用了一组分析物在物理化学性质上、在与SPE材料相互作用上的相似性以及与其基体性质的差别。如表1所示，酚类化合物的极性和溶解度范围都很广。pKa值说明硝基酚和四氯、五氯酚是具有相当酸性的，因此，



Agilent Technologies

在接近中性 pH 的水中主要是离解态。考虑到酸碱平衡，要将水样酸化到比酚类的最低 pKa 值至少低 2 个 pH 单位，以使酚类主要以非离子形式存在。未离解化合物的辛醇-水分配常数( $K_{ow}$ )和水溶解度的跨度高于几千倍，苯酚和单取代酚类的高水溶解度和低 $K_{ow}$ 值使它们成为最难以捕获和保留的化合物。

表 1. 某些酚类的物理化学性质

化合物	Log <sub>10</sub> K <sub>ow</sub>	pKa	溶解度(水)
			g/L
苯酚	1.46	9.89	0.0884
4-氯酚	2.4	9.18	0.027
4-甲基酚	1.96	10.26	0.02
3-甲基酚	1.96	10	0.022
4-硝基酚	1.91	7.08	0.013
2,4-二氯酚	3.2	7.68	0.0045
2,4-二甲基酚	2.35	10.6	0.0088
2,4-二硝基酚	1.67	4.09	0.00034
2,4,6-三氯酚	3.69	7.42	0.00043
2,3,4,6-四氯酚	4.45	5.38	0.00018
五氯酚	5.05	4.92	0.000014

在固相萃取的历史上很早就使用高分子树脂。为了避免干扰物掩盖所感兴趣的分析物，这些早期的材料在使用之前需要进行深度净化。由于生产工艺的改进，新一代聚合物如聚苯乙烯-二乙烯基苯(PS-DVB)本底特别低，与传统的和更通用的 C18 材料比较，使用 PS-DVB 聚合物作为吸附剂材料已经证明改善了酚类化合物的回收率。本文中的详细说明保证分析人员将看到酚类穿透低，总体回收率得到极大地改进。

本工作的目的是为选定的酚类开发一种简单的 SPE 萃取和气相色谱/质谱(GC/MS)分析方法，完成准确度和精密度的初步论证。以前的应用简报详细描述了保留时间锁定 GC/MS 方法。

## 实验

酚类混合物是由 Ultra Scientific (North Kingstown, RI)和 AccuStandard (New Haven, CT)提供。分别用丙酮和二氯甲烷(Burdic 和 Jackson 级, VWR Scientific, San Francisco, CA)稀释回收率指示物(surrogates)或添加物和标准物。在500°C下烘烤硫酸钠(分析级, VWR Scientific, San Francisco, CA), 保存于干燥器中。

用安捷伦科技公司(Wilmington, DE)6 ml的空柱和筛板作为干燥用小柱;安捷伦科技公司(Wilmington, DE) 填充有 1000 mg PS-DVB 吸附剂的 PS-DVB 6 mL 小柱作为过滤柱。表 2 列出了所用设备和消耗品。

表 2. 设备和消耗品列表

产品名称	部件号
硅烷化棕色瓶	5183-4496
样品瓶钳口盖	5181-1210
AccuBond <sup>®</sup> ENV PS-DVB 高分子树脂 1000 mg/6 ml 小柱, 每盒 30 只	188-3060
6 ml 空 SPE 小柱, 每盒 50 只	700-4006
6 ml 小柱用筛板, 每包 100 个	700-4031
活塞阀, 每包 10 只	5185-5758
10 孔 SPE 抽滤架	5185-5754
20 孔 SPE 抽滤架	5185-7565

## 添加和回收率实验

为了初步论证这种方法的准确度和精密度,在1.0 L去离子 RO 水中添加了 21 种酚类化合物, 每种浓度为 10 ppb。加入 10 ppb 的氘代苯酚、2,4-二溴苯酚和 2,4,6-三溴苯酚作为回收率指示物。将添加物和回收率指示物加入到已装有一定量二氯甲烷为保护剂的硅烷化样品瓶中, 配制三种“校准物”。溶液混合之后用 5N HCl 将 pH 调至 ≤ 2。

依次用 9 到 12 ml 的二氯甲烷、9 到 12 ml 的甲醇和 9 到 12 ml 的 0.05N 盐酸淋洗来活化 PS-DVB SPE 小柱, 从加入二氯甲烷开始, 在任何时候都不能让固相萃取柱变干。

然后将 1 L 水样以 20 ml/min 到 25 ml/min 之间的流速倒入 SPE 小柱中, 这样样品处理时间少于 1 小时。用干净的实验室空气吹扫小柱约 2 min, 同时拍打小柱以排出其中结合的水份。然后用 9 ml 二氯甲烷洗脱 SPE 小柱, 将洗脱液倒入另一只填有无水硫酸钠的小柱干燥。

在干燥的、过滤的氮气流下蒸发已被干燥的二氯甲烷洗脱液, 然后将其转移至硅烷化的棕色瓶中, 此时样品体积和三种校准物的体积约为 0.9 ml, 再加入 100  $\mu$ L 的内标溶液(含 0.05  $\mu$ g/ $\mu$ L 的 2,5-二溴甲烷和 2,2',5,5'-四溴联苯的二氯甲烷溶液)。然后用安捷伦

6890 Plus GC 和 5973N MSD 根据前一期应用简报[1]中给出的操作参数分析溶剂空白、三种校准物和样品。

## 结果和讨论

对于选定的酚类, 日间重复的校正和未校正结果如表 3 所示。苯酚值以氘代苯酚的回收率校正, 而所有其它化合物以 2,4-二溴酚的回收率校正。除 2-环己基-2,4-二硝基酚之外, 所有的 RSD 值和偏差分别都在 5% 和 8% 以下, 所有化合物的平均 RSD 和绝对偏差分别为 4% 和 6%。这些数据表明有非常好的重现性和准确度, 第三组实验中的异常高值似乎放大了 2-环己基-2,4-二硝基酚的偏差。

表 3. 使用 AccuBond<sup>®</sup> ENV SPE 小柱 10 ppb 的添加和回收的准确度和精密度结果。以测定 10 ppb 的绝对偏差的相对平均值计算平均偏差, 并以百分数表示。RSD 代表相对标准偏差

实验编号 化合物	实验 #1		实验 #2		实验 #3		RSD %	平均 偏差
	未校正	校正	未校正	校正	未校正	校正		
苯酚	7.8	10.7	7.2	10.3	7.7	11.0	3%	7%
2-氯酚	9.8	9.3	9	8.9	10.3	9.3	3%	8%
2-甲酚	9.9	9.4	9.1	9.0	10.5	9.5	3%	7%
3-和4-甲酚	9.8	9.3	9.2	9.1	10.4	9.4	2%	7%
2,4-二甲酚	9.9	9.4	9.4	9.3	10.5	9.5	1%	6%
2-硝基酚	10.0	9.5	9.1	9.0	10.7	9.6	4%	6%
2,4-二氯酚	9.9	9.4	9.1	9.0	10.5	9.5	3%	7%
2,6-二氯酚	9.7	9.2	9.1	9.0	10.4	9.4	2%	8%
4-氯-3-甲酚	10.1	9.6	9.3	9.2	10.7	9.6	3%	5%
2,4-二溴酚	10.5		10.1		11.1			
2,4,6-三氯酚	9.7	9.2	9.1	9.0	10.6	9.5	3%	7%
2,4,5-三氯酚	9.8	9.3	9.1	9.0	10.4	9.4	2%	8%
4-硝基酚	10.0	9.5	9.8	9.7	11.5	10.4	4%	4%
2,3,4,5-四氯酚	9.7	9.2	9.3	9.2	10.7	9.6	3%	6%
2,3,5,6-四氯酚	9.9	9.4	9.1	9.0	10.4	9.4	2%	7%
2,3,4,6-四氯酚	9.8	9.3	9.3	9.2	10.6	9.5	2%	6%
2,4-二硝基酚	10.6	10.1	9.8	9.7	11.9	10.7	5%	4%
2,4,6-三溴酚	9.7	9.2	9.6	9.5	10.7	9.6	2%	5%
2-甲基-4,6-二硝基酚	10.1	9.6	9.5	9.4	11.4	10.3	5%	4%
五氯酚	9.8	9.3	9.5	9.4	11.1	10.0	4%	4%
地乐酚	10.2	9.7	9.4	9.3	11.5	10.4	5%	4%
2-环己基-4,6-二硝基酚	11.2	10.7	10.6	10.5	14.4	13.0	12%	14%
2,2',5,5'-四溴酚	10.5	10.0	10.5	10.4	12.3	11.1	5%	5%

通常, 1g 吸附剂小柱被认为是过量使用了吸附材料, 但是, 使用 500 mg 小柱表明苯酚的回收率接近或低于 50%, 串联小柱的结果揭示主要的苯酚保留在第二个小柱上。将聚合物的量增加到 1g, 穿透减少, 从而提高了苯酚的回收率。甲酚也证明了这种减少穿透的行为, 证实了吸附剂床量增加的变化。

使用单一回收率指示物校正所有的取代酚似乎是过于简单化了, 因为酚类的行为和化学性质差别很大, 尤其是在较低的浓度下很可能更明显, 特别是硝基酚可能如此。我们的数据的确暗示了对于后流出的组分, 用四溴联苯(表 3)可以对进样体积做更好的校正。

## 结论

这些初步的结果表明使用 AccuBond<sup>II</sup> ENV PS-DVB 可将酚类从水性样品中准确和精密地萃取出来, 结合气相色谱分析及保留时间锁定 GC/MS, 可以有把握地、准确地和重现地进行萃取、鉴定和定量酚类化合物。本方法是 US EPA 方法 528 [3] 的修订版, 这里所述的用聚合物 SPE 由饮用水中萃取酚类化合物的过程使回收率改进, 大大缩短了干燥时间(目前只用 2 min 与过去 20 min 相比), 从而提高了样品的分析效率。在下一步开发全方法中要探究检测限, 这将需要对较低浓度的样品进行重复萃取。希望有更多的“活性”化合物可建议作为扩大回收率指示物组。

## 参考文献

1. Reese, A. and h. Prest, *Retention Time Locked GC/MS Analysis of Phenols*, 5988-3934EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)
2. Rodriguez, Llompart and Cela, *Solid-phase extraction of phenols*, *Journal of Chromatography A*, 885 (2000) 291-304
3. Munch, EPA Method 528, *Determination of Phenols in Drinking Water by Solid-Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) Revision* (April 2000)

## 如需详细信息

如需了解产品和服务, 请访问我们的网站  
[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)。

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息, 如有改变, 恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有 ©, 2002

2002 年 8 月 27 日中国印刷  
出版号: 5988-5255 CHCN

