

· 监测技术 ·

## 固相萃取法提取水中酚类化合物的研究

李娟,王荟

(江苏省环境监测中心,江苏 南京 210036)

**摘要:** 对水中苯酚、氯代酚、甲基酚和硝基酚等酚类化合物的固相萃取过程进行了研究,从不同类型固相萃取柱中选择 HLB 柱用于水中多种酚类化合物的提取,并对水样酸化、固相萃取上样流量和淋洗流量及洗脱溶剂等萃取条件进行了优化。试验选择二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 1:1)作为固相萃取洗脱溶剂,确定 10 mL/min ~ 20 mL/min 和 1 mL/min ~ 3 mL/min 为适用的上样流量和淋洗流量范围,实现了 14 种不同类型酚类化合物的同步最优萃取,提取效率为 69.8% ~ 120%。

**关键词:** 酚类化合物;固相萃取;气相色谱/质谱联用法;水质

中图分类号: O652.6 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)06-0046-04

## Solid Phase Extract Methods of Phenols in Water

LI Juan, WANG Hui

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, NanJing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** Solid phase extraction process of the phenol, chlorinated phenol, methyl phenol, nitro phenol and other phenolic compounds were studied. HLB column was selected from the different types of solid phase extraction column to use for a variety of phenolic compounds in water extraction. Test selected dichloromethane / ethyl acetate mixed solution (volume ratio: 1:1) as solid phase extraction solvent, identified 10 mL/min ~ 20 mL/min applicable sample flow and 1 mL/min ~ 3 mL/min eluent flow range. Then we achieved the satisfactory extraction recovery of 69.8% ~ 120% in the synchronous determination of 14 different phenols in water, including the low boiling point of phenol, chlorinated phenols and more difficultly extracted methyl and nitro phenols.

**Key words:** Phenols; Solid phase extract; GC/MS; Water quality

酚类化合物是一类重要的工业污染物,主要来自炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐和化工等废水,自来水中只要含有  $\mu\text{g/L}$  级的氯酚就会产生明显的异臭味。酚类化合物指芳香烃中苯环上的氢原子被羟基取代所生成的化合物,根据其分子所含的羟基数目可分为一元酚和多元酚。由于苯酚的羟基在苯环上产生定位效应,使苯酚可以产生多种性质不同的酚类化合物。酚类化合物的性质随取代基团不同差异较大,常导致部分目标化合物萃取效率低,特别是甲基和硝基取代的酚类,影响了水中酚类的提取和分析。

常用的水中酚类化合物的提取方法有液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)和固相微萃取等<sup>[1-2]</sup>。

固相萃取具有高效、可靠及耗用溶剂量少等优点,其技术和理论经过 20 多年的发展日益成熟,在水样处理中的应用越来越广泛<sup>[3-7]</sup>,在国外已逐渐取代传统的液液萃取而成为样品预处理有效的方法<sup>[8]</sup>。在美国环境保护总署(USEPA)建立的一些水样分析方法中,已允许使用固相萃取代替液液萃取处理试样。今对水中苯酚、氯代酚、甲基酚和硝基酚等不同类型的酚类化合物的固相萃取过程进行

收稿日期: 2012-03-07; 修订日期: 2012-10-16

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”重大科技专项基金资助项目(2009ZX07527-003)

作者简介: 李娟(1973—),女,江苏金坛人,研究员级高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

研究,实现了萃取条件的优化选择。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890 型气相色谱/质谱联用仪,美国安捷伦公司;TURBO VAP II 型氮吹浓缩仪,美国 ZY-MARK 公司;固相萃取小柱:WATERS 公司  $C_{18}$  柱,迪马公司 Florisil 柱,WATERS 公司 HLB 柱,菲罗门公司 Strata-X 柱 均为 6 mL,0.5 g。

100 mg/L 酚类化合物标准溶液,美国 AC-CUSTANDARD 公司;乙酸乙酯(农残级);二氯甲烷(农残级);甲醇(农残级);氢氧化钠(分析纯);浓硫酸(分析纯);无水硫酸钠(分析纯),于 450 °C 烘烤 4 h 后冷却备用;400 g/L 氢氧化钠溶液:称取 40 g 氢氧化钠溶于 100 mL 三蒸水中;50% 硫酸溶液:量取 50 mL 浓硫酸缓慢加入 50 mL 三蒸水中;0.05 mol/L 盐酸溶液:量取 0.44 mL 浓盐酸缓慢加入 100 mL 水中。

### 1.2 提取方法

#### 1.2.1 水样净化

如果水样需要净化处理,则可采用碱性溶剂提取法。在样品提取前,用 400 g/L 氢氧化钠溶液调节水样 pH 值  $\geq 12$  (在中性条件下,每 250 mL 水样中加入 0.5 mL 400 g/L 氢氧化钠溶液)。取上述水样 250 mL,加入 25 mL 二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 4:1),振荡萃取 5 min,以除去碱性条件下可提取出的干扰物质。弃去有机溶剂相,在水相中加入 0.22 mL 50% 硫酸溶液,调节 pH 值至中性后,待进一步提取。

#### 1.2.2 水样固相萃取

活化:依次用 9 mL 二氯甲烷、9 mL 甲醇和 9 mL 0.05 mol/L 盐酸溶液活化固相萃取小柱,每次活化淋洗后都不能将洗涤溶剂完全抽干,而需保

持小柱柱头浸润。

上样:量取 250 mL 水样,用 50% 硫酸溶液调节 pH 值  $< 1.5$ ,水样通过小柱以富集其中的酚类化合物。

吹干:待 250 mL 水样全部通过小柱完成提取过程后,用氮气吹扫 10 min ~ 30 min,保证小柱在氮气吹扫下干燥。

洗脱:用 8 mL ~ 10 mL 二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 1:1)淋洗富集后的小柱,并用浓缩管接收。

淋洗液如需脱水,则可加入适量无水硫酸钠,脱水后收集在干净的浓缩管中。

#### 1.2.3 样品浓缩与分析

氮吹浓缩仪温度设置为 30 °C,用小流量氮气将上述淋洗液浓缩定容至 1.0 mL,进气相色谱/质谱联用仪定量分析。

## 2 结果与讨论

针对固相萃取柱、水样酸化、固相萃取上样流量和淋洗流量及洗脱溶剂等萃取条件,分别进行重复 2 批次每次平行 6 次的优化选择试验,确定了 14 种不同类型酚类化合物最优的同步萃取条件。

### 2.1 固相萃取柱的选择

选择 4 种常用于有机化合物富集提取的固相萃取柱,分别为:①  $C_{18}$  柱,硅胶键合十八烷基填料,反相萃取,适用于非极性到中等极性的化合物;② HLB 柱,填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 *N*-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合成的的大孔共聚物,反相萃取,通用于非极性到极性化合物;③ Florisil 柱,硅酸镁填料,适用于极性化合物;④ Strata-X 柱,反相萃取,通用于非极性到极性化合物。分别用这 4 种小柱萃取水中 14 种酚类化合物,结果见表 1。

表 1 不同固相萃取柱提取水中酚类化合物的回收率<sup>①</sup>

Table 1 SPE extraction recovery of phenolic compounds in water using different columns<sup>①</sup>

化合物	提取回收率/%							
	$C_{18}$ 柱		HLB 柱		Florisil 柱		Strata-X 柱	
苯酚	4.6	4.2	84.3	93.7	1.0	1.1	97.5	106
2-氯苯酚	5.8	6.2	103	90.2	1.3	1.5	101	92.7
4-氯苯酚	5.2	6.4	91.6	87.6	1.1	1.6	98.6	91.8
五氯酚	58.3	62.0	107	96.6	56.4	65.1	106	98.8
2,4-二氯苯酚	50.1	55.9	106	96.0	15.8	19.7	111	109
2,6-二氯苯酚	30.4	33.1	109	97.6	17.2	22.1	112	101
2,4,6-三氯苯酚	72.0	87.0	114	97.5	43.1	57.3	107	102

续表

化合物	提取回收率/%							
	C <sub>18</sub> 柱		HLB 柱		Florisil 柱		Strata - X 柱	
2,4,5-三氯苯酚	71.6	86.3	82.9	77.4	37.9	47.4	111	104
2,3,4,6-四氯苯酚	63.3	79.0	107	94.1	52.0	66.1	103	97.5
4-硝基苯酚	46.9	53.9	91.8	81.1	6.2	6.2	104	113
2-甲基酚	5.7	6.1	81.6	84.3	1.2	1.2	104	95.7
3-甲基酚	4.9	5.2	100	89.7	1.3	1.7	107	97.7
4-甲基酚								
2,4-二甲基酚	22.6	25.2	103	84.6	2.9	4.5	93.1	83.8

①3-甲基酚和4-甲基酚无法分离。

试验结果表明, C<sub>18</sub>柱和 Florisil 柱仅对三氯苯酚、四氯苯酚和五氯酚有一定的富集效果, 萃取效率分别为 58.3% ~ 87.0% 和 37.9% ~ 66.1%, 而对其他酚类目标化合物的萃取回收率很低。HLB 柱和 Strata - X 柱属于同一类型, 对 14 种酚类化合物均有良好的富集效果, 回收率分别为 77.4% ~ 114% 和 83.8% ~ 113%。相比较而言, HLB 柱价格更便

宜, 使用普及率更高, 而 Strata - X 柱更适用于较难提取的硝基酚类等化合物, 提取效率更稳定。

## 2.2 固相萃取洗脱溶剂的选择

采用二氯甲烷、二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 1:1)和二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 4:1) 3 种不同的溶剂, 对水中酚类化合物的固相萃取洗脱效率作对比, 结果见表 2。

表 2 不同溶剂洗脱水中酚类化合物的回收率<sup>①</sup>Table 2 SPE extraction recovery of phenolic compounds in water using different elute solvents<sup>①</sup>

化合物	洗脱回收率/%					
	二氯甲烷		混合溶剂 1		混合溶剂 2	
苯酚	30.1	16.2	90.1	98.3	80.2	85.1
2-氯苯酚	85.7	73.7	86.6	92.2	71.3	79.6
4-氯苯酚	92.7	83.9	94.6	91.3	82.6	75.6
五氯酚	47.0	34.0	82.3	94.0	76.0	75.9
2,4-二氯苯酚	32.5	12.8	102	106	91.6	90.4
2,6-二氯苯酚	80.0	86.1	93.7	99.7	88.3	85.8
2,4,6-三氯苯酚	78.1	86.4	84.7	89.7	68.9	77.6
2,4,5-三氯苯酚	54.1	57.0	82.1	79.7	64.3	69.2
2,3,4,6-四氯苯酚	69.0	67.7	86.9	97.7	86.6	82.9
4-硝基苯酚	87.0	80.4	110	108	85.9	85.0
2-甲基酚	70.8	66.4	82.9	92.3	74.8	78.6
3-甲基酚	71.4	51.5	92.5	94.6	84.7	91.5
4-甲基酚						
2,4-二甲基酚	77.2	81.8	96.6	102	86.3	84.8

①混合溶剂 1 和 2 分别为体积比 1:1 和 4:1 的二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液。

试验结果表明, 以二氯甲烷为洗脱溶剂, 14 种酚类化合物的回收率最低仅有 12.8%, 提取效率较低; 以二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液为洗脱溶剂, 回收率明显提高, 且体积比为 1:1 的混合溶剂洗脱效果更佳, 洗脱回收率为 79.7% ~ 110%。因此, 该试验选择二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 1:1) 作为固相萃取洗脱溶剂。

## 2.3 水样酸化对固相萃取提取效率的影响

在固相萃取上样前, 向 250 mL 中性水样中添

加 1.0 mL 50% 硫酸溶液, 调节 pH 值约为 1.40, 与中性水样直接上样固相萃取的回收效果相比较, 结果见表 3。

试验结果表明, 在中性条件下酚类化合物的提取回收率较低, 特别是五氯酚和 2,3,4,6-四氯苯酚, 提取效率接近于 0; 而酸化水样固相萃取对 14 种酚类目标化合物均有满意的提取效率, 回收率为 79.5% ~ 109%。

表 3 中性水样和酸性水样固相萃取回收率的比较

Table 3 Comparison of SPE extraction recovery in neutral and acidic sample

化合物	提取回收率/%			
	中性水样		酸性水样	
苯酚	98.1	98.4	108	109
2-氯苯酚	67.0	68.6	89.1	98.9
4-氯苯酚	68.1	58.9	90.2	93.7
五氯酚	0.1	0.3	93.1	91.5
2,4-二氯苯酚	71.9	63.8	102	106
2,6-二氯苯酚	0.3	0.2	87.7	91.1
2,4,6-三氯苯酚	31.8	21.0	99.3	97.6
2,4,5-三氯苯酚	21.7	18.0	86.2	84.1
2,3,4,6-四氯苯酚	0.3	0.2	97.7	91.1
4-硝基苯酚	3.8	4.7	83.9	87.4
2-甲基酚	84.2	86.0	86.1	79.5
3-甲基酚	88.9	87.3	99.8	107
4-甲基酚				
2,4-二甲基酚	88.2	87.9	88.5	98.1

## 2.4 固相萃取上样流量和淋洗流量的选择

对 5 mL/min、10 mL/min、20 mL/min 上样流量进行对比试验,当采用 5 mL/min 流量时水样呈液滴流下,10 mL/min 流量时水样呈液滴虚线状流下,20 mL/min 流量时水样呈直线状流下。同时还进行了 1 mL/min 和 3 mL/min 淋洗流量的对比试验,结果见表 4。

试验结果表明,采用上述上样流量和淋洗流量,水样中酚类化合物的回收率基本不受影响。该试验将 10 mL/min ~ 20 mL/min 确定为适用的上样流量范围,将 1 mL/min ~ 3 mL/min 确定为适用的淋洗流量范围,14 种酚类目标化合物的回收率为 69.8% ~ 120%。

表 4 不同上样流量和淋洗流量固相萃取回收率的比较

Table 4 Comparison of SPE extraction recovery in different applicable sample flow and elute flow

化合物	提取回收率/%					
	上样流量 20 mL/min		上样流量 10 mL/min		上样流量 5 mL/min	
	淋洗流量 1 mL/min	淋洗流量 3 mL/min	淋洗流量 1 mL/min	淋洗流量 3 mL/min	淋洗流量 1 mL/min	淋洗流量 3 mL/min
苯酚	100	118	113	113	107	112
2-氯苯酚	101	117	104	106	100	103
4-氯苯酚	99.1	104	102	101	96.4	95.9
五氯酚	90.8	109	91.5	96.0	97.4	105
2,4-二氯苯酚	101	113	98.6	110	106	107
2,6-二氯苯酚	98.6	120	108	109	105	111
2,4,6-三氯苯酚	84.4	107	86.6	95.0	98.0	107
2,4,5-三氯苯酚	74.2	72.6	69.8	73.1	72.3	74.7
2,3,4,6-四氯苯酚	95.0	109	91.6	101	98.5	105
4-硝基苯酚	90.3	102	98.2	95.3	94.7	95.9
2-甲基酚	85.5	86.1	103	106	98.0	106
3-甲基酚	87.3	104	96.8	100	87.4	95.2
4-甲基酚						
2,4-二甲基酚	85.2	93.0	89.5	82.0	85.6	97.6

## 3 结语

酚类化合物由于取代基的不同使得其性质差异较大,特别是甲基和硝基取代的酚类化合物,在水样中的萃取难度很大,提取条件会极大地影响萃取效率。该试验对水中苯酚、氯代酚、甲基酚和硝基酚等不同类型酚类化合物的固相萃取过程进行了研究,考察了不同类型常用固相萃取柱对多种酚类化合物的提取效果,最终选择了普适性较好的 HLB 柱。对水样酸化、固相萃取上样流量和淋洗流量及洗脱溶剂等萃取条件进行了优化,实现了包

括低沸点的苯酚和一氯代酚及较难提取的甲基酚和硝基酚等 14 种不同类型酚类化合物的同步最优萃取,提取效率为 69.8% ~ 120%。

## [参考文献]

- [1] 周艳玲. 酚类化合物检测方法研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(80): 70-77.
- [2] 张丽, 李楠, 万延延. 固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1): 49-51.

(下转第 52 页)

续表

样品	Br <sup>-</sup> 测定值	I <sup>-</sup> 测定值
河水	149 ± 3.7	—
降水	—	—
沉淀池出水	—	—

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Results of spike recoveries

样品	河水 1	河水 2
Br <sup>-</sup> 本底值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	149	21.2
加标 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	91.8	96.0
加标 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	101	105
I <sup>-</sup> 本底值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	—
加标 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	89.5	93.4
加标 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 回收率 / %	90.8	92.9

### 3 结语

采用离子色谱法测定水中 Br<sup>-</sup> 与 I<sup>-</sup>, IonPac AS19 阴离子交换分析柱可以很好地分离 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 等 7 种阴离子, 方法选择性良好, 灵敏度和准确度高, 适用于饮用水及相关水样检测. 对于饮用水源水消毒后产生溴代碘代污染物的健康风险评估具有一定意义.

#### [参考文献]

- [1] 魏源源, 刘燕, 代瑞华. 饮用水消毒溴代副产物及其健康风险[J]. 化学通报, 2009(12): 1051-1056.
- [2] 黄鑫, 高乃云, 赵建夫, 等. UV/氯联合处理含溴溶液中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

的生成[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2526-2532.

- [3] 张晓健, 陈超, 何文杰. 安全氯化消毒工艺的消毒副产物控制[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 13-16.
- [4] 裴义山, 杨敏, 郭召海, 等. 含溴水源水臭氧处理时 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的产生与控制[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1767-1770.
- [5] 卢宁, 高乃云, 黄鑫. 黄浦江和长江原水臭氧氧化工艺中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, 36(8): 64-68.
- [6] SIDDIQI M S, AMY G L, RICE R G. Bromate ion formation: a critical review[J]. Journal of the American Water Works Association, 1995, 87(10): 58-70.
- [7] 韦霄, 王霞, 郑唯饼, 等. 饮用水碘代消毒副产物的形成及细胞和遗传毒性研究进展[J]. 中华预防医学杂志, 2011, 45(2): 166-170.
- [8] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 20-33.
- [9] 许淑青, 朱文萍. 砷铈催化分光光度法测定土壤中的碘[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1): 52-53.
- [10] 余小林, 李仁勇, 陈园园, 等. 高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测模拟海水中痕量溴和碘离子[J]. 现代科学仪器, 2010(6): 139-140.
- [11] 陈光, 寇琳娜, 周谔非, 等. 离子色谱-安培检测器测定食品中的碘[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 292-294.
- [12] 李静, 王雨, 梁立娜. 离子色谱法同时分析奶粉中碘离子和硫酸根[J]. 分析实验室, 2010, 29(5): 17-20.
- [13] 丁雪梅, 王红斌, 高路, 等. 抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(6): 58-60.

### (上接第 49 页)

- [3] MARTINEZ VIDAL J L, ESPADA M C, FRENICH A G, et al. Pesticide trace analysis using solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and tandem mass spectrometric detection in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 867(1-2): 235-245.
- [4] FONTANALS N, GALIA M, MARCE R M, et al. Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1030(1-2): 63-68.
- [5] CAI Y Q, JIANG G B, LIU J F, et al. Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography[J]. Analytica Chimica

Acta, 2003, 494: 149-156.

- [6] WESTBOM R, THORNEBY L, ZORITA S, et al. Development of a solid-phase extraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1033(1): 1-8.
- [7] TOLOSA I, DOUY B, CARVALHO F P. Comparison of performance of graphitized carbon black and poly(styrene-divinylbenzene) cartridges for the determination of pesticides and industrial phosphates in environmental water[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 864(1): 121-136.
- [8] FONT G, MOLTO J, PICO Y. SPE in multi residue pesticide analysis of water[J]. Journal of Chromatography A, 1993, 642: 135-142.