

# 磺化法分析芳烃类化合物

## 1 原理

在磺化硅胶的作用下，芳烃会被转化成磺酸盐，从而可以在 ESI(-)条件下被电离。

## 2 试剂与材料

### 2.1 磺化硅胶的制备

材料与设备：硅胶，氯磺酸，烘箱，滴管，大号磁力搅拌子，磁力搅拌器，马弗炉（通空气），陶瓷碗+2-4 L 烧杯用于盛放硅胶和对应的表面皿用于遮盖。

首先取硅胶，在烘箱中 110-120°C 活化 4-6 小时。活化完成后，分批向硅胶中添加氯磺酸。添加氯磺酸的步骤建议穿戴防酸手套，并且准备若干湿毛巾备用防止氯磺酸泼洒，并且在通风橱中将通风开至最大，推荐戴防毒面具。

取大烧杯，按照硅胶/氯磺酸 20:12 的质量比准备，推荐取硅胶 60 g 加入大烧杯，加入一个大号磁力搅拌子，取 40 mL 小玻璃瓶，倒出 20 mL 氯磺酸（约一半体积）。注：氯磺酸密度约为 1.8 左右，20 mL 氯磺酸刚好约为 36 g，符合上述要求的比例。准备好后，打开磁力搅拌，保证磁子可以带动硅胶，然后使用玻璃滴管在磁子附近逐滴加入氯磺酸，此时有白色烟雾属于正常现象。转圈移动大烧杯，让磁子均匀搅拌使得氯磺酸和硅胶充分接触。完成滴加后持续转圈搅拌直至没有大量白烟冒出。将完成添加氯磺酸的硅胶倒入干净的陶瓷碗中，继续下一轮硅胶的制备。

完成所有氯磺酸与硅胶的添加后，置于通风橱中，在陶瓷碗中使其反应 2 h 左右。在陶瓷碗中的长时间存放推荐采用大号的表面皿进行覆盖防止落灰，不推荐采用铝箔纸等进行遮盖，铝箔纸可能由于氯磺酸的挥发导致腐蚀。若存放时间较短，反应后 2 h 能立即在马弗炉中焙烧，可以暂时使用铝箔纸遮盖。

将装有磺化硅胶的陶瓷碗或表面皿放入马弗炉中，设定温度为 175°C，通入空气焙烧 4-5 h。建议使用表面皿，并且尽可能将磺化硅胶摊开，尽可能降低硅胶层的厚度。推荐使用带有空气发生器的马弗炉进行焙烧，完成焙烧的磺化硅胶推荐存储在玻璃瓶中，磺化硅胶也具有非常强的酸性，使用时需要注意防止腐蚀。

### **3 操作方法**

#### **3.1 碘化反应**

固相碘化：

用实验室取用氧化铝的塑料勺，取碘酸硅胶和无水硫酸钠各一勺，然后加入 6 mL 或 3 mL SPE 小柱（预填好筛板），用取样针搅拌均匀，然后用 DCM 润湿柱子。油样取 200 mg，溶于 1 mL DCM，上样，用铝箔纸包裹柱子，反应 24 h。

浆态碘化：

取 3 勺无水硫酸钠和 1 勺硅胶碘酸，然后加入 5 mL DCM 和 500 mg 油样，超声 10 min，反应 8 h。

#### **3.2 产物洗脱**

固相碘化产物用 DCM 和甲醇按照 1 倍柱体积反复洗脱，直至洗脱液无色，氮气吹干，使用水和正己烷溶解。浆态碘化产物直接加入 SPE 管中，按照上述方式同样洗脱，但是吹干后使用水和 DCM 溶解。加 25% 的 NaOH 溶液，调节 pH 至 8~9，然后加盐酸调节 pH 至 2~3。

#### **3.3 产物纯化**

将调整 pH 后的所有溶液加入 PPL 柱进行纯化。PPL 柱首先使用 3 倍柱体积甲醇和 3 倍柱体积的酸化水（pH = 2）进行活化，然后将样品加入 PPL 柱，然后用 3 倍柱体积酸化水淋洗，用氮气吹干，最后分别用 1 倍柱体积甲醇、甲醇-DCM 1:1、DCM、甲醇-DCM 1:1、甲醇进行洗脱。

### **4 质谱分析**

产物使用 FT-ICR MS 或者 Orbitrap MS 进行分析。碘化产物不需要浓缩，直接取 20 μL 碘化产物，加入到 1 mL 甲醇中，然后使用 ESI(-)模式进行分析。碘化产物应为 S1O3 类化合物。当碘化产物信号过强时，溶剂中加入少量甲苯稀释并抑制其电离。

### **5 安全风险点及防护措施**

#### **5.1 安全风险点**

1) 氯碘酸及碘化硅胶具有强酸性且具有挥发性，需注意防止腐蚀和吸入。

#### **5.2 防护措施**

1) 在制备碘化硅胶的过程中需全程佩戴防毒面具、护目镜和防酸手套，不

建议使用丁腈手套。通风橱全程打开通风，拉下防护玻璃。滴加氯磺酸时需要缓慢滴加，不可以滴加在同一个位点，使用转子进行均匀搅拌。尽可能避免使用铝箔纸进行覆盖。

2) 焙烧、转移、活化、取用磺化硅胶时，佩戴好防酸手套，建议佩戴防毒面具，禁止将磺酸硅胶放置在面部下方进行操作，防止可能的酸性物质挥发。取用后剩余的磺酸硅胶全部回收，并使用卫生纸擦干净陶瓷碗。