

## 应用于全氟辛烷磺酸萃取富集的全氟癸基修饰 毛细管硅胶整体柱的制备及应用

黄 科<sup>1</sup>, 周乃元<sup>2</sup>, 陈 波<sup>1\*</sup>

(1. 湖南师范大学 化学生物学及中药分析教育部重点实验室, 湖南 长沙 410081;  
2. 中国生物技术发展中心, 北京 100036)

**摘要:** 利用溶胶-凝胶法, 经过烷氧基硅烷的水解、硅羟基的缩聚、凝胶化、陈化、中孔制备、干燥和表面修饰等步骤制备了全氟癸基修饰的毛细管硅胶整体柱。采用该整体柱对全氟辛烷磺酸(PFOS)进行萃取富集, 考察其富集特性和效率, 并与传统的C18毛细管硅胶整体柱进行对比。结果表明, 全氟癸基修饰毛细管硅胶整体柱(15 cm × 75 μm)对PFOS具有更高的吸附量和更好的富集选择性, 其平均吸附量可以达到75 ng; 样品中PFOS的质量浓度为0.25 mg/L时, 富集倍数平均可以达到29倍。此全氟癸基修饰毛细管硅胶整体柱对PFOS具有良好的萃取富集性能, 可用于水质中痕量PFOS的萃取富集。

**关键词:** 全氟癸基修饰毛细管硅胶整体柱; 固相萃取; 富集; 全氟辛烷磺酸盐

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2011)10-0957-05

## Preparation and application of perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column in extraction and enrichment of perfluorooctane sulfonates

HUANG Ke<sup>1</sup>, ZHOU Naiyuan<sup>2</sup>, CHEN Bo<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education,  
Hunan Normal University, Changsha 410081, China;  
2. China National Center for Biotechnology Development, Beijing 100036, China)

**Abstract:** A perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column has been prepared by using sol-gel method. The preparation steps included hydrolysis of alkoxy silane, fusculation of silanol, gelation, aging, meso-pore preparation, drying and surface modification. It could be used as a solid phase extraction (SPE) microcolumn for extraction and enrichment of perfluorooctane sulfonate (PFOS). The enrichment characteristics and efficiency of the perfluorodecyl modified monolithic silica capillary column has been investigated and compared with C18 silica monolithic capillary column. The results indicated that the perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column (15 cm × 75 μm) had a higher adsorption capacity and a better enrichment selectivity for PFOS. The average adsorption capacity of the perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column was 75 ng. And when the PFOS mass concentration in sample was 0.25 mg/L, the enrichment factor was 29-fold in average. Owing to the good performance of the perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column, it can be used for the extraction and enrichment of trace PFOS in water to meet the requirements of water quality monitoring and analysis.

**Key words:** perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column; solid phase extraction (SPE); enrichment; perfluorooctane sulfonate (PFOS)

\* 通讯联系人: 陈 波 教授, 主要研究方向为药物与色谱分析. Tel: (0731) 88865515, E-mail: dr-chenbo@vip.sina.com.

基金项目: 国家自然科学基金项目( Nos. 20927005, 20875028, 20080542003, 2008 [890] )、国家“863”课题( No. 2010AA023001) 和湖南省科技计划课题( Nos. 05k009, 2010TT1001) .

收稿日期: 2011-04-18

全氟辛烷磺酸(PFOS)是最为常见的全氟化合物(PFCs),同时具有疏油和疏水的特性,作为表面活性剂常用来制造皮革、纺织品、家具、地毯、农药等<sup>[1]</sup>。PFOS具有17个取代氟,因此电负性非常强,稳定性很高,在自然环境下很难发生分解,一般只有在高温下才能裂解<sup>[2]</sup>。到目前为止,科学家已在多种环境样品中检测到了PFOS,尤为严重的是,在野生生物体和人类体内也都发现了PFOS<sup>[3]</sup>。毒理学的研究表明,PFOS在生物体内具有累积性,会导致癌症、机体畸形、遗传变异、雄性生殖系统损伤、神经麻痹和内分泌紊乱等多种毒害作用<sup>[4]</sup>。因此,PFOS已经成为一种越来越受到重视的新型的持久性有机污染物。

样品中PFOS的萃取富集目前主要是采用填充型萃取柱,其传质阻力大,萃取效率较低,需要大量的样品量和萃取溶剂,且杂质干扰难以去除。近年来,整体柱技术的迅速发展使得其在固相萃取领域得到了越来越广泛的应用<sup>[5]</sup>。整体柱是一种用有机或无机聚合方法在管内进行原位聚合反应而得到的连续床固定相<sup>[6]</sup>,固定相内部是由微米级的通孔(through-pore)和纳米级的介孔(meso-pore)构成的双孔网络结构<sup>[7]</sup>。相对于传统的填充型萃取柱,整体柱制备简单,可以避免填充柱繁琐的装填过程,并具有良好的渗透性,在较大的流速下不会产生大的柱压降。此外,流动相可以直接和整体柱床内部接触,实现了较快的对流传质<sup>[8]</sup>,取代了缓慢的扩散传质,减小了传质阻力,因而有利于萃取效率的提高。毛细管整体柱的发展,使得待萃取样品的用量大大降低,而且还可以减少萃取溶剂的消耗,提高痕量PFOS的富集倍数。可以预见,毛细管萃取整体柱在样品前处理领域将具有良好的发展前景。

样品中PFOS的检测多采用液相色谱-质谱联用法(LC-MS)<sup>[9,10]</sup>。本文通过溶胶-凝胶法制备全氟癸基修饰的毛细管硅胶整体柱对PFOS进行富集萃取,利用LC-MS对PFOS进行检测,考察了所制备的整体柱的萃取富集特性和富集效率,并与传统的C18修饰毛细管硅胶整体柱进行了对比。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

JEOL JSM-6490LV 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司); KQ3200E 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); DF-401S 型集热式磁力搅拌器(金坛市医疗仪器厂); DZKW 型电热恒温水浴锅(北京永光明医疗仪器厂); HP-5890 II 型气相色谱仪(HP

公司, Palo Alto, CA, USA); LSP02-4B 型注射泵(保定兰格恒流泵有限公司); 7K-82B 型真空干燥箱(上海市实验仪器厂); API 4000 液相色谱-串联质谱仪(美国 AB 公司)(用于 2.1、2.2、2.3、2.5 节实验); LC-20A 液相色谱仪(日本岛津公司); LCQ ADVANTAGE MAX 质谱仪(美国 Finnigan 公司)(用于 2.4 节实验)。

四甲氧基硅烷(TMOS)、全氟辛烷磺酸溶液(100 mg/L, 1 mL)购于北京百灵威科技有限公司; 十八烷基三甲氧基硅烷、全氟癸基甲基二氯硅烷购自日本东京化成工业株式会社; 聚乙二醇(PEG, 相对分子质量为 10 000)购于成都金山化学试剂有限公司; 尿素购于长沙市有机试剂厂; 庚烷磺酸钠(分析纯)购于北京化标源科技有限公司; 氢氧化钠、盐酸、冰醋酸、苯均为国产分析纯; 甲醇为国产色谱纯; 实验用水由 Milli-Q 超纯水系统提供。

石英毛细管(75  $\mu\text{m}$  i. d., 365  $\mu\text{m}$  o. d.)购自河北永年锐洋色谱器件有限公司。

### 1.2 API 4000 液相色谱-串联质谱条件

流动相: 甲醇; 流速: 0.2 mL/min; 进样量: 10  $\mu\text{L}$ ; 电离方式: 电喷雾电离(ESI); 扫描方式: 负离子扫描, 多反应监测(MRM); 离子源温度: 550  $^{\circ}\text{C}$ ; 电喷雾电压: -4 500 V; 气帘气(CUR): 69 kPa; 雾化气(GS1): 207 kPa; 辅助气(GS2): 138 kPa; 碰撞气(CAD): 41 kPa; 去簇电压(DP): -90 V; 碰撞能量(CE):  $m/z$  499.2 > 80.1 离子对为 -76 V,  $m/z$  499.2 > 99.3 离子对为 -72 V。

### 1.3 LCQ ADVANTAGE MAX 质谱仪质谱条件

流动相: 超纯水; 流速: 0.2 mL/min(使用 LC-20A 液相色谱仪液相泵); 进样量: 2  $\mu\text{L}$ ; 电离方式: ESI; 扫描方式: 负离子扫描, 总离子流监测(TIC); 鞘气流速: 15 L/min; 电喷雾电压: 3.5 kV; 毛细管温度: 300  $^{\circ}\text{C}$ ; 毛细管电压: -10 V; 透镜电压: 0 V。

### 1.4 整体柱的制备

石英毛细管用 1 mol/L NaOH 充满浸泡过夜,再依次用水、0.1 mol/L HCl 和水冲洗,然后在氮气环境中 160  $^{\circ}\text{C}$  加热 3 h 备用。

将 0.11 g 聚乙二醇和 0.11 g 尿素溶于 1.25 mL 0.01 mol/L 醋酸中,缓慢滴加 0.55 mL 四甲氧基硅烷,混合物在冰浴条件下剧烈搅拌 60 min, 0  $^{\circ}\text{C}$  超声 5 min, 制得溶胶,将溶胶充入毛细管,用橡胶垫封住毛细管的两端后放置于恒温水浴锅中,于 40  $^{\circ}\text{C}$  反应 24 h,接着毛细管在 120  $^{\circ}\text{C}$  下加热处理 3 h,依次用水、甲醇冲洗,接着在 50  $^{\circ}\text{C}$  下缓慢干燥 24 h,最后将整体柱置于气相色谱柱箱中,以 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率从

室温程序升温到 330 °C,并在终温下保持 20 h,灼烧除去其中的有机成分。

柱床用盐酸活化后,将 100  $\mu\text{L}$  十八烷基三甲氧基硅烷和 900  $\mu\text{L}$  苯充分混合并引入整体柱,于 110 °C 反应 3 h,重复 3 次,反应完后依次用苯、甲醇冲洗,制得 C18 整体柱(扫描电镜图见图 1a);将 100  $\mu\text{L}$  全氟癸基甲基二氯硅烷和 900  $\mu\text{L}$  苯充分混合并引入整体柱,于 110 °C 反应 3 h,重复 3 次,反应完后依次用苯、甲醇冲洗,制得全氟癸基修饰整体柱(扫描电镜图见图 1b)。

所有整体柱在使用前均先依次用甲醇、水活化,然后用注射泵推动空注射器挤干整体柱中液体。

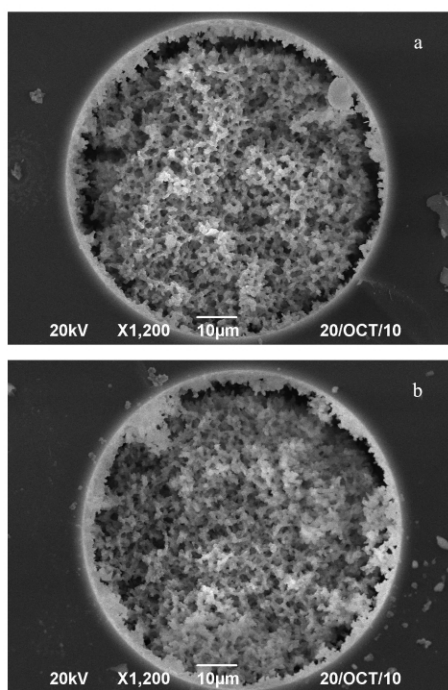


图 1 (a) C18 整体柱和 (b) 全氟癸基修饰整体柱的扫描电镜图  
Fig. 1 Scanning electron micrographs (SEM) of (a) C18 and (b) perfluorodecyl modified silica monolithic capillary columns

## 2 结果与讨论

### 2.1 富集效率对比

考察了全氟癸基修饰、C18 修饰以及未修饰的毛细管硅胶整体柱(均为 15 cm  $\times$  75  $\mu\text{m}$ )对 PFOS 的富集效率。用注射泵以 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  的流速将 0.25 mg/L 的 PFOS 水溶液注入整体柱,共注入 300  $\mu\text{L}$ 。富集后用甲醇洗脱,收集洗脱液 10  $\mu\text{L}$ 。将收集得到的样品稀释 10 倍后进入液相色谱-串联质谱仪分析(未接色谱柱)。结果未修饰的毛细管硅胶整体柱对 PFOS 几乎没有吸附,萃取后洗脱下来的 PFOS 的质量浓度仅为 0.02 mg/L;全氟癸基修饰的

毛细管整体柱对 PFOS 富集效率最高,萃取后洗脱下来的 PFOS 的质量浓度为 7.25 mg/L,回收率为 96.6%,富集倍数可以达到 29 倍。而 C18 修饰的毛细管整体柱对 PFOS 萃取后洗脱下来的质量浓度为 1.05 mg/L,回收率不到 20%,富集倍数也只有 4 倍左右。

### 2.2 突破曲线和洗脱情况对比

固相萃取柱对样品中特定物质的吸附量是有一定限度的。在固相萃取过程中,为了防止待测物从固相萃取微柱中漏出,保证样品的回收率,必须了解固相萃取微柱对目标分析物的最大吸附量(一定浓度下的最大进样量)。通过连续收集相同体积的萃取微柱的流出液及洗脱液,分别测定目标分析物的浓度,绘制得到突破曲线便可以得出固相萃取微柱对目标分析物的最大吸附量,从而可以避免待测物的流失,以确保分析结果准确可靠。

用注射泵以 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  的流速将 2.5 mg/L 的 PFOS 水溶液分别注入全氟癸基和 C18 修饰的整体柱,每流出 10  $\mu\text{L}$  收集为一个样品溶液,总共收集到 110  $\mu\text{L}$ 。接着用注射泵以 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  的流速用甲醇洗脱,每流出 10  $\mu\text{L}$  收集为一个样品溶液,总共收集为 40  $\mu\text{L}$ 。所有样品溶液用液相色谱-串联质谱仪分析(未接色谱柱),绘制得到突破曲线见图 2,洗脱情况见表 1。从图 2 和表 1 中可以看出,为保证 PFOS 不从全氟癸基修饰整体柱中流出,确保较好的回收率,2.5 mg/L 的 PFOS 水溶液的最大进样体积为 30  $\mu\text{L}$ ,全氟癸基修饰整体柱的最大吸附量为 75 ng。而 C18 整体柱则是从样品开始流出便有 PFOS 漏出,说明全氟癸基修饰整体柱对 PFOS 具有更好的富集性能。另外,对洗脱剂进行了优化,最终选择甲醇作为洗脱剂。甲醇的强极性使其对 PFOS 具有很好的洗脱能力,10  $\mu\text{L}$  甲醇就能将整体

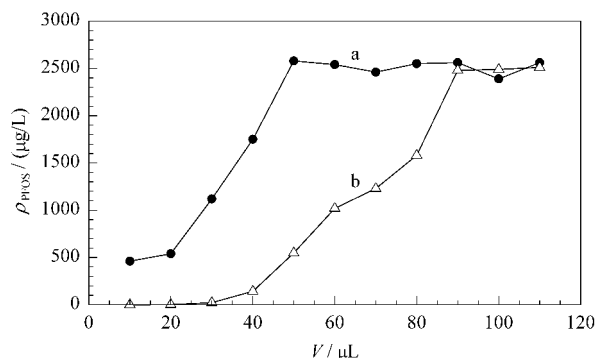


图 2 (a) C18 修饰和 (b) 全氟癸基修饰的毛细管整体柱对 PFOS 的突破曲线  
Fig. 2 Breakthrough curves of PFOS on (a) C18 and (b) perfluorodecyl modified silica monolithic capillary columns

表 1 全氟癸基修饰整体柱和 C18 整体柱对 PFOS 的洗脱情况

Table 1 Elution of PFOS adsorbed on perfluorodecyl modified and C18 silica monolithic capillary columns

Elution volume/ μL	ρ (PFOS) / (μg/L)	
	Perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column	C18 silica monolithic capillary column
10	7520.0	67.4
20	20.4	10.6
30	11.8	10.0
40	3.7	9.8

柱上吸附的 PFOS 完全洗脱下来。

### 2.3 萃取流速的优化

萃取流速是影响固相萃取效率的重要因素,因为待萃取物与固定相的作用需要时间,只有保证待萃取物与固定相的充分接触和作用,才能防止待萃取物的流失,达到最好的萃取效果。

固定其他条件不变,考察了不同的流速对全氟癸基修饰毛细管硅胶整体柱萃取 PFOS 效率的影响。用注射泵以不同的流速将 100 μL 0.25 mg/L 的 PFOS 水溶液充入整体柱,富集后用 10 μL 甲醇洗脱,洗脱液稀释后进入液相质谱-串联质谱仪检测。结果发现,流速从 6 μL/min 增大到 10 μL/min 时,萃取效率也随之增加,继续增大流速,萃取效率有减小的趋势。这是因为流速太大导致待萃取物与固定相的作用时间减短,有部分待萃取物流失,因此萃取效率下降。实验中萃取流速最终选择为 10 μL/min。

### 2.4 毛细管硅胶整体柱的吸附选择性

对比了全氟癸基修饰的毛细管硅胶整体柱和 C18 修饰的毛细管整体柱对全氟化合物及非全氟化合物的吸附情况,从而考察全氟癸基修饰的毛细管硅胶整体柱对全氟化合物是否存在选择性吸附。

用注射泵以 10 μL/min 的流速将 1 mg/L 的庚烷磺酸钠水溶液注入全氟癸基和 C18 修饰的毛细管硅胶整体柱,分别收集 30 μL 柱后液。液相色谱不接色谱柱,柱前液、全氟癸基修饰整体柱柱后液和 C18 修饰整体柱柱后液在质谱仪(LCQ ADVANTAGE MAX 质谱仪)上连续进样分析。总离子流色谱图见图 3。从图 3 中可以看出,全氟癸基修饰柱对庚烷磺酸钠几乎没有吸附,而 C18 柱则有 50% 左右的吸附。这主要是基于物质之间的极性相互作用规律,以及全氟癸基和全氟化合物结构相似,从而导致全氟癸基修饰柱和全氟化合物之间的极性作用和吸附能力均较强,而非全氟化合物之间的极性作用和吸附能力均相对较弱。

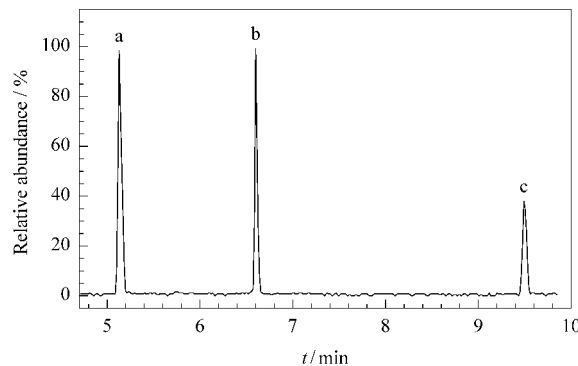


图 3 庚烷磺酸钠 (a) 柱前液、(b) 全氟癸基修饰整体柱柱后液和 (c) C18 修饰整体柱柱后液的 MS 总离子流色谱图

Fig. 3 MS total ion current chromatogram of sodium heptane-1-sulphonate in (a) pre-column liquid, (b) post-column liquid of perfluorodecyl modified silica monolithic capillary column and (c) post-column liquid of C18 silica monolithic capillary column

### 2.5 实际样品的分析

取湘江水(过滤后)、自来水和某品牌桶装饮用水样品各 1 000 μL,用注射泵以 10 μL/min 的流速将样品全部通过全氟癸基修饰整体柱,用 10 μL 甲醇洗脱,洗脱液进 API 4000 液相色谱-质谱联用仪分析。LC 条件如下:流动相为乙腈-10 mmol/L 乙酸铵水溶液(v/v, 80/20),色谱柱为 Spherigel C18 柱(200 mm × 4.6 mm),流速 0.5 mL/min,进样量 10 μL。质谱条件见 1.2 节,结果见图 4。从图 4 中可以看出,湘江水中检测到了 PFOS,而自来水和某品牌桶装饮用水中都没有检测到 PFOS。通过计算,湘

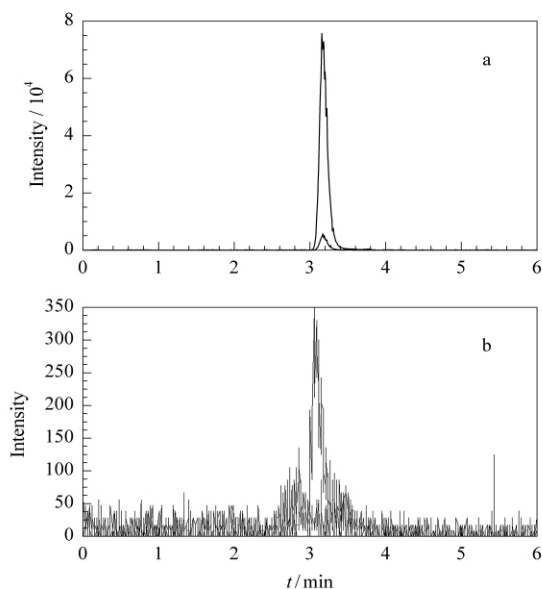


图 4 (a) PFOS 标准和 (b) 湘江水样品的 HPLC-MS/MS 色谱图

Fig. 4 HPLC-MS/MS chromatograms of (a) PFOS standard and (b) Xiangjiang River water

江水中 PFOS 的质量浓度为 6.2 ng/L。在同样的实验条件下,测定了在 3 种加标水平下 3 种实际样品中 PFOS 的加标回收率,结果见表 2。从表 2 可以看出,各样品中 PFOS 的加标回收率为 83.7% ~ 98.7%,符合实际样品分析的要求。

表 2 3 种实际样品中 PFOS 的加标回收率 ( $n=3$ )  
Table 2 Spiked recoveries of PFOS in 3 real samples ( $n=3$ )

Sample	Background/ (ng/L)	Added/ (ng/L)	Found/ (ng/L)	Recovery/ %
Xiangjiang River water	6.2	8.0	13.24	88.0
	6.2	10.0	14.67	84.7
	6.2	12.0	16.25	83.7
Running water	ND	8.0	7.02	87.8
	ND	10.0	9.21	92.1
	ND	12.0	11.22	93.5
Bottled drinking water	ND	8.0	7.38	92.3
	ND	10.0	9.87	98.7
	ND	12.0	11.45	95.4

\* ND: not detected.

### 3 结论

利用溶胶-凝胶法和化学键合法制备得到全氟癸基修饰的毛细管整体柱,作为固相萃取微柱对 PFOS 进行萃取富集,和 C18 整体柱相比,所制备的整体柱具有更高的萃取效率。同时该柱对 PFOS 还具有特异性的吸附,即只选择吸附 PFOS 而对非含氟化合物不吸附,这就可以减少萃取时杂质的干扰,

提高分析的灵敏度。可以预计,全氟癸基修饰整体柱在含痕量 PFOS 样品的前处理过程中将会得到越来越广泛的应用。

### 参考文献:

- [1] Hong Y, He C H, Xu P P. Textile Auxiliaries (洪颖,何重辉,徐培培. 印染助剂), 2007, 24(9): 43
- [2] Moody C A, Martin J W, Kwan W C, et al. Environ Sci Technol, 2002, 36(4): 545
- [3] Larsen B S, Kaiser M A. Anal Chem, 2007, 79(11): 3966
- [4] Lau C, Butenhoff J L, Rogers J M. Toxicol Appl Pharmacol, 2004, 198(2): 231
- [5] Wei F, Lin B, Feng Y Q. Chinese Journal of Chromatography (魏芳,林博,冯钰琦. 色谱), 2007, 25(2): 150
- [6] Ye F G, Han Y Y, Zhao S L. Journal of Instrumental Analysis (叶芳贵,韩燕燕,赵书林. 分析测试学报), 2008, 27(6): 670
- [7] Zhang H J, Yan L J, Zhang Q H, et al. Journal of Analytical Science (张慧娟,严丽娟,张庆合,等. 分析科学学报), 2005, 21(6): 692
- [8] Shi Z G, Feng Y Q, Da S L, et al. Journal of Analytical Science (施治国,冯钰琦,达世禄,等. 分析科学学报), 2005, 21(3): 237
- [9] Chen H M, Cheng Y, Chen W, et al. Chinese Journal of Chromatography (陈会明,程艳,陈伟,等. 色谱), 2010, 28(2): 185
- [10] Yang J, Wang L, Chen C, et al. Chinese Journal of Chromatography (杨锦,汪磊,陈晨,等. 色谱), 2010, 28(5): 503

## 《岩矿测试》征订启事

邮发代号: 2-313

《岩矿测试》是中国地质学会岩矿测试技术专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的地质分析测试科学综合性学术期刊。曾获国家级优秀科技期刊三等奖,地质矿产部优秀科技期刊一等奖,北京市科技期刊四通杯全优期刊奖,中国科协优秀学术期刊三等奖。《岩矿测试》坚持面向地质实验技术创新、面向应用、服务基层的方针和基本定位,是交流地质工作科技成果的百花园地,是联系全国地质分析工作者的纽带,突出服务于地球科学、矿产资源、生态环境地球化学研究,促进地质分析测试技术发展。主要报道国内外地质矿产、环境保护、石油化工、冶金工业、矿产品检验、煤炭等分析测试领域的新理论、新方法、新技术的研究成果、评述及实践经验,适于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等行业从事分析测试的科技工作者及大专院校师生阅读。

《岩矿测试》是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵双效期刊。被美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、英国《分析文摘》、俄罗斯《文摘杂志》、《中国科技论文统计与分析》(中国科技核心期刊)、《中国学术期刊文摘》光盘版、中国学术期刊综合评价数据库、中国科学引文数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网等国内外 15 家数据库和文摘收录。《岩矿测试》在 88 种“矿业工程”类期刊中排名第一。

《岩矿测试》为双月刊,大 16 开版本,逢双月 15 日出版,国内外公开发行。2012 年定价 15.0 元/册,全年 90.00 元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

《岩矿测试》编辑部地址:北京西城区百万庄大街 26 号 国家地质实验测试中心(邮政编码 100037)  
电话:010-68999562; 68999563 传真:010-68999563 E-mail: ykes\_zazhi@163.com; ykes\_zazhi@sina.com

《岩矿测试》网站(在线投稿): <http://www.ykes.ac.cn>