

# HPLC - ESI - MS 测定地表水中典型全氟化合物方法

于南洋, 韦 斯, 王联红, 于红霞

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210023)

**摘要:** 利用固相萃取技术, 基于高效液相色谱-质谱仪, 建立检测水样中典型全氟化合物(全氟辛基磺酸、全氟辛酸、全氟壬酸)的分析方法。从线性范围、定量检测限、回收率、空白试验以及实际样品测定方面, 验证了分析方法的可行性。该方法降低了仪器成本, 操作简便, 有利于全氟化合物监测项目的推广。

**关键词:** 地表水; 全氟化合物; 高效液相色谱; 离子阱质谱

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-05-0019-04

## Determination of Perfluorinated Compounds in Surface Water by HPLC - ESI - MS

YU Nan-Yang, WEI Si, WANG Lian-hong, YU Hong-xia

(State key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

**ABSTRACT:** Perfluorinated compounds (PFCs) have been identified as one of important global pollutants. In order to monitor and control PFCs in surface water, corresponding analytical method is necessary. In this research, an optimized method for typical PFCs, including perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoic acid, and perfluorononanoic acid, has been established using solid phase extraction and HPLC - ESI - MS. The method verification including linear ranges, limits of quantification, recoveries, procedure blanks and water samples, suggested that this method was accurate for determination of PFCs in surface water and easy to be applied to monitor PFCs in surface water.

**KEY WORDS:** surface water; perfluorinated compounds; HPLC; ion trap mass spectrometer

### 0 引言

近年来, 全氟化合物 (Perfluorinated compounds, PFCs) 作为一种新型有机污染物受到人们的广泛关注。PFCs 广泛应用于工业生产与商业产品, 如消防泡沫、纺织、造纸、电镀、氟聚材料等<sup>[1]</sup>。PFCs 难以通过水解、光解、微生物降解或生物代谢过程消除<sup>[2]</sup>。同时, PFCs 具有肝毒性、发育毒性、免疫毒性和内分泌干扰活性<sup>[3]</sup>。此外, 有研究发现, 长链 PFCs (C 原子数  $\geq 8$ ) 具有明显生物累积效应<sup>[4]</sup>。在此背景下, 全氟辛基磺酸 (PFOS) 于 2009 年 9 月列入 POPs 公约附表 B, 在全球范围内限制生产与使用。同时欧盟也对进口纺织品和皮革产品中 PFOS 残留量进行限制<sup>[5]</sup>。美国环境保护署 (U. S. EPA) 与全球八大氟化工公司达成协议, 至 2010 年削减 95% 全氟辛酸 (PFOA) 及长链 PFCs 的生产量和产品残留量, 至 2015 年完全禁止生产与使用 PFOA 及长链 PFCs<sup>[6]</sup>。由于 PFCs 在发达国家禁用和工业生产对 PFCs 的需求, 导致氟化工企业登陆中国。2003 年以前中国 PFOS 年产

不足 100 t, 但 2004—2006 年 PFOS 产量年增长率为 130%<sup>[7]</sup>。中国对 PFCs 的环境监测起步较晚, 没有相应的环境质量标准。这与 PFCs 监测条件密切相关, 除了实验器材之外, 最主要的是仪器设备的要求。当前 PFCs 主要采用高效液相色谱耦合三重四级杆质谱联用仪检测, 由于仪器成本高, 在环境监测系统普及度不高, 难以推广。

该研究基于成本相对较低的高效液相色谱耦合离子阱质谱联用仪, 建立水样中 PFOS、PFOA 和 PFNA 典型全氟化合物的检测方法, 检测限达到 2.5 ~ 5.0 ng/L, 回收率介于 79% ~ 118%, 具有良好的重现性与线性范围, 并成功对太湖竺山湾水样进行测定。该方法降低仪器成本, 操作简便, 便于全氟化合物监测项目的推广。

收稿日期: 2012-10-08; 修订日期: 2013-07-13

基金项目: 国家教育部博士点基金 (20100091120013); 国家自然科学基金 (21007022); 江苏省环境监测科研基金 (0918); 江苏省自然科学基金 (BK2010384)。

作者简介: 于南洋 (1988—), 男, 博士, 从事环境有机分析研究。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

LC-MS 系统(Thermo Scientific, 美国)液相系统为 Surveyor, 分析柱采用 Betasile C18 (150 mm × 2.1 mm, 5 μm, Thermo Scientific, 美国), 质谱为 LCQ advantage MAX。

全氟辛基磺酸购自日本 TCI 公司; 全氟辛酸和全氟壬酸购自美国 Alfa Aesar 公司。以上目标化合物信息如表 1 所示。

表 1 目标化合物信息

名称	缩写	分子式	扫描离子	纯度
全氟辛基磺酸	PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	498.9	>98%
全氟辛酸	PFOA	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	412.7	>95%
全氟壬酸	PFNA	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH	462.7	>97%

乙酸(HPLC, 纯度 >99.8%)、氨水(HPLC, 含量 10%)、乙酸铵(HPLC, 纯度 >98.0%) 购自德国 CNW 公司; 甲醇(HPLC, 纯度 >99.9%) 购自美国 TEDIA 公司。

Oasis WAX 固相萃取柱(6 cc, 150 mg, 30 μm) 购自美国 Waters 公司。

所有的实验用水采用 18.4 mΩ 的 Milli-Q 纯水, Milli-Q 纯水由 Millipore Elix 5 和 Millipore Milli-Q Synthesis A10 串联制备。

### 1.2 样品固相萃取方法

WAX 固相萃取柱依次用 4 mL 含有 0.1% 氨水的甲醇溶液、4 mL 甲醇和 4 mL Milli-Q 水进行活化。取 1 L 水样, 负载到固相萃取柱, 流速为 1 滴/s。用 4 mL pH = 4 的 25 mM 乙酸铵-乙酸缓冲溶液净化固相萃取柱, 在 3 000 r/min 的转速下离心 2 min, 除去残留水分。依次用 4 mL 甲醇、4 mL 含有 0.1% 氨水的甲醇溶液进行洗脱, 用不同离心管收集, 其中含有 0.1% 氨水的甲醇溶液洗脱的馏分, 用氮吹仪进行浓缩, 定容至 0.5 mL 后, 进行 LC-MS 测定 PFCs。

### 1.3 LC-MS 分析条件

液相色谱条件: 采用二元梯度洗脱体系, 使用 2 mM 乙酸铵溶液(A)和甲醇(B)作为流动相。初始时刻为 40% B, 在 5 min 内增加到 90% B, 并保持到 10 min, 10.5 min 时转换到初始状态, 平衡至 15 min; 流速 0.3 mL/min, 柱温 30℃, 进样量 10 μL。

质谱条件: 质谱采用负离子电喷雾离子化源

(ESI) 模式, 离子源温度 300℃, 离子喷雾电压 2.5 kV。扫描模式: 选择离子扫描模式, 扫描离子见表 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液相条件优化

液相等度洗脱实验, 发现 PFOS、PFOA 和 PFNA 在 A(2 mM 乙酸铵)与 B(甲醇)比例为 1:9 的流动相体系中最易洗脱, 而 40% B 到 90% B 对于分离 PFOS、PFOA 和 PFNA 效果明显。比较 40% B 到 90% B 的时间为 3, 5 和 7 min 时 3 组实验对 PFOS、PFOA 和 PFNA 分离效果(图 1), 发现相应的时间越长分离效果越好。但由于 PFOS 存在多种异构体, 在分离时间为 7 min 时, PFOS 已经分离为 3 个峰, 造成 PFOS 定量误差。最后确定液相梯度程序为: 5 min 内 40% B 增加到 90% B, 90% B 保持到 10 min, 最后平衡初始条件至 15 min。

### 2.2 仪器空白

由于含氟材料的应用并在环境中广泛存在, 导致流动相、液相混合器、液相管路、进样系统都存在 PFCs 污染<sup>[8]</sup>, 造成仪器背景增高。实验过程, 用甲醇清洗管路, 降低仪器背景值。但由于流动相溶液和液相系统微量的 PFCs 残留, 使得仪器空白中仍然存在 PFOS、PFOA 和 PFNA, 响应在 0.5 ~ 1.0 ng/L, 在样品测定和标准曲线绘制过程, 通过扣除仪器空白, 以消除其对测定的影响。

### 2.3 质量保证和控制

为了降低 PFCs 背景污染, 实验过程样品避免与氟材料器皿接触, 所有容器都用甲醇润洗后使用。该研究从重现性、线性范围、检测限、程序空白、程序回收率 5 个方面评价分析方法。水样中检测 PFOS、PFOA 和 PFNA 的液质方法的评价与质控结果如表 2 所示。

表 2 水样中 PFOS、PFOA 和 PFNA 检测液质方法的质控结果

名称	RT/ min	重现性		检测限 <sup>c</sup> / (ng · L <sup>-1</sup> )	线性范围		程序 空白	回收率/ %
		RSD <sup>a</sup> / %	RSD <sup>b</sup> / %		ρ/ (ng · L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		
PFOS	10.12	4.5	3.6	5.0/2.5	5 ~ 500	0.998 9	N. D. <sup>d</sup>	89 ~ 118
PFOA	9.70	8.9	4.1	10/5.0	10 ~ 200	0.996 6	N. D.	92 ~ 105
PFNA	10.14	1.6	1.0	10/5.0	10 ~ 500	0.992 5	N. D.	79 ~ 117

注: a: 10 ng/L; b: 100 ng/L; c: 仪器检测限/方法检测限; d: N. D. 代表低于检测限。

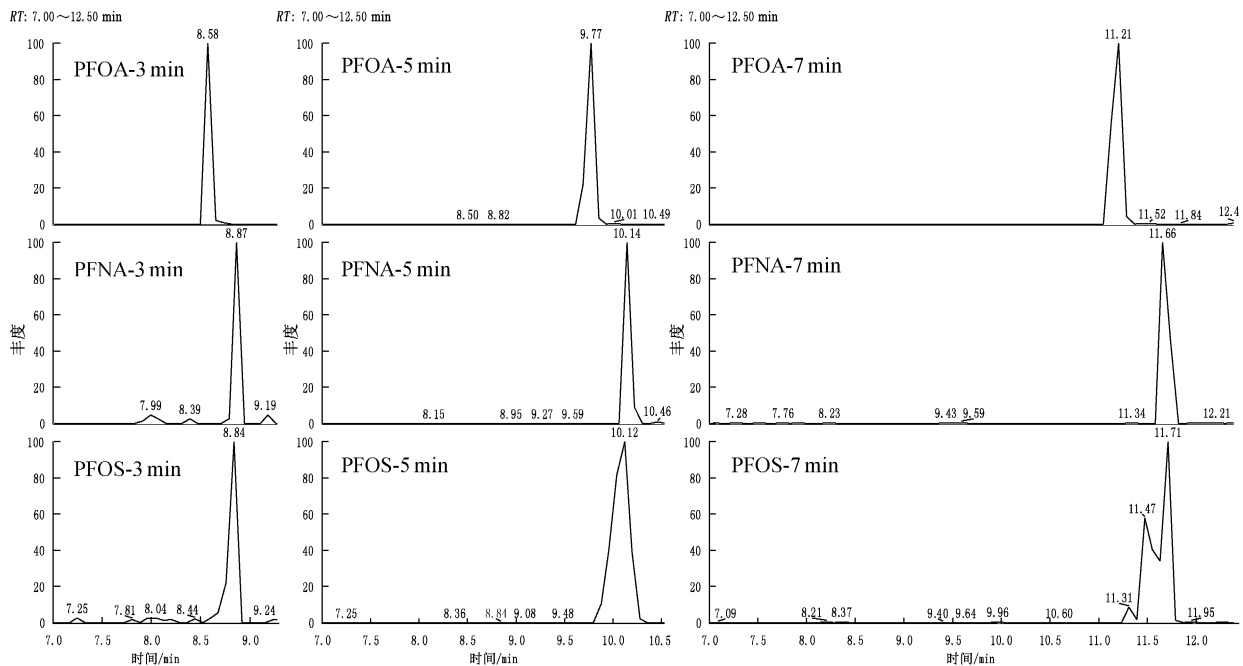


图1 分离时间(40% B线性增加到90% B的液相过程)为3,5和7 min的PFOS、PFOA和PFNA流出曲线

**重现性:**采用高低浓度的标准溶液不间断重复测定3次,以峰面积相对标准偏差评定。低浓度标准溶液采用10 ng/L的PFOS、PFOA、PFNA混标;高浓度标准溶液采用100 ng/L的PFOS、PFOA、PFNA混标。

**线性范围与定量检测限:**配置2,5,10,20,50,100,200,500和1 000 ng/L的PFOS、PFOA和PFNA系列溶液,利用峰面积与浓度绘制PFOS、PFOA和PFNA标准曲线。根据相关系数( $R^2$ )确定方法线性范围,而定量检测限必须满足目标物在该浓度下,信噪比大于10且测定值与回归分析理论值偏差小于20%的条件。

**程序空白与程序回收率:**程序空白采用1 L Milli-Q水通过SPE萃取,氮吹浓缩后进行测定,3个平行,评价分析方法操作过程的污染程度。程序回收率是在1 L Milli-Q水加入0.5 mL浓度为100 ng/L的PFOS、PFOA和PFNA混标,进行SPE萃取,氮吹浓缩进行测定,3个平行,评价分析方法的精密度与准确度。

#### 2.4 LC-MS对实际水样的测定

2010年5月8日,在太湖竺山湾湖区进行实际水样采取,共采集3个样品点。水样采集到聚丙烯采样瓶中,并在24 h内运输至实验室内保存在4℃冰箱中。此外,在每个采样点均测定相应的水

质参数。实际水样的加标回收率介于70%~120%范围内,满足实际水样测定要求。

根据建立LC-MS方法对太湖水样进行测定,检测到PFOS平均浓度18.3 ng/L,PFOA平均浓度28.6 ng/L,PFNA低于定量检测限(5.0 ng/L)。PFOA的浓度高于PFOS的浓度,PFOA是主要的全氟化合物,这与SO、MIYAKE等人对长江调查的结果类似,长江主要的PFCs也是PFOA<sup>[9]</sup>。但对竺山湖PFOS与PFOA监测结果高于长江流域的平均浓度<sup>[10]</sup>。暗示了太湖竺山湖周边存在PFOS与PFOA的输入源。

### 3 结语

该研究建立水样中PFOS、PFOA和PFNA的高效液相色谱耦合离子阱质谱分析方法,分析方法的重现性、回收率及定量检出限均满足一定的实际需求,并成功应用于实际水样的测定。该分析方法的优势在于采用低成本仪器,同时建立一级质谱检测方法,对监测人员的理论要求不强,便于方法在监测系统的推广。但由于一级质谱检测方法灵敏度相对较低的缺点,该研究分析方法可以应用于重点污染源的监控、突发污染事故监测等PFCs浓度较高的环境监测领域。

(下转第28页)