·监测技术·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2013.10.005

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。该分析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、氟聚合材料等[1]。PFCs难以通过水解、光解、微生物降解或生物代谢过程消除[2]。同时,PFCs具有肝毒性、发育毒性、免疫毒性和内分泌干扰活性[3]。此外,有研究发现,长链PFCs(C原子数≥8)具有明显生物累积效应[4]。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[5]。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[6]。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%[7]。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。该分析方法降低仪器成本,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	$C_8F_{17}SO_3H$	498.9	>98%
全氟辛酸	PFOA	$C_7F_{15}COOH$	412.7	>95%
全氟壬酸	PFNA	$C_8F_{17}COOH$	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 m M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 m M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[8],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 RSD[a]/%	重现性 RSD[b]/%	检测限[c]/(ng·L⁻¹)	线性范围 ρ/(ng·L⁻¹)	线性范围 R^2	程序空白	回收率/%
PFOS	10.12	4.5	3.6	5.0/2.5	5~500	0.998 9	N.D.[d]	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。

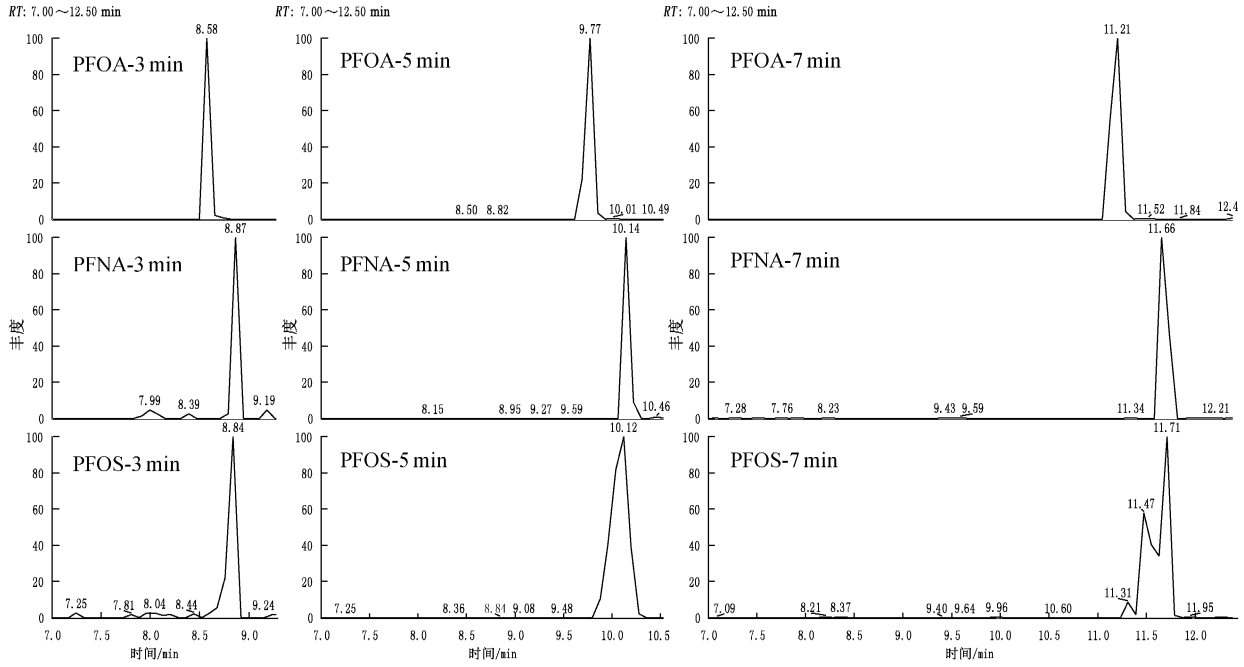

图 1　分离时间(40% B 线性增加到 90% B 的液相过程)为 3,5 和 7 min 的 PFOS、PFOA 和 PFNA 流出曲线

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[9]。但对竺山湖 PFOS 与 PFOA 监测结果高于长江流域的平均浓度[10]。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)

表 3　氯霉素的回归方程、相关系数及仪器检出限

保留时间/min	回归方程	相关系数 R	线性范围/($\mu g \cdot L^{-1}$)	仪器检出限/($\mu g \cdot L^{-1}$)
3.09	$y = 158.0x - 121.8$	0.999 9	1 ~ 100	0.1

2.3　实际水样分析

在空白水样中分别添加了 40 和 400 ng/L 的目标化合物进行加标回收实验，采用外标法定量，实验结果显示氯霉素在空白水样中的加标回收率为 88.1% ~ 107%。为了考察不同的水体机制对实验结果产生的影响，笔者还进行了实际水样的加标回收实验，实验结果显示氯霉素在实际水样中的加标回收率为 76.2% ~ 104%，目标化合物的方法检出限为 0.2 ng/L，能够满足实验的需要。具体结果见表 4。

表 4　氯霉素实际水样加标回收实验结果

加入量/($ng \cdot L^{-1}$)	原含量/($ng \cdot L^{-1}$)	回收量/($ng \cdot L^{-1}$)	*RSD*/%	回收率/%
40	3.8	36.9	9.5	92.2
40	4.1	30.5		76.2
40	4.7	34.4		86.0
400	2.7	405	4.5	101
400	3.5	417		104
400	4.4	381		95.2

3　结语

建立了水中氯霉素的超高效液相色谱三重四极杆质谱联用分析方法。该方法在 5 min 内完成对氯霉素的分析，实际水样的加标回收率在 76.2% ~ 104%，方法检出限为 0.2 ng/L，该法具有快速、简便、灵敏、绿色环保的特点，适用于环保行业对氯霉素的检测。

[参考文献]

[1] 陈君义，孙慧宇，舒永兰，等. 同位素内标-液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中氯霉素残留[J]. 化学分析计量，2011，20(2)：46-48.

[2] MASAHIKO T，SHIGEKI D，TAKETOSHI N. Determination of chloramphenicol residues in fish meats by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A，2003，1011：67-75.

[3] 谢守新，林海丹，秦燕，等. 液相色谱-电喷雾串联质谱内标法测定水产品中氯霉素药物残留[J]. 中国卫生检验杂志，2006，16(11)：1298-1300.

[4] 徐美奕，孟庆勇. 养殖对虾中氯霉素残留的放射免疫分析[J]. 食品科学，2003，204(12)：110-112.

[5] 胡莹莹，李爱，叶赛，等. 高效液相色谱法与酶联免疫试剂盒测定海水中痕量氯霉素[J]. 分析试验室，2006，25(3)：112-114.

[6] 宫向红，徐英江，张秀珍，等. 水产品中氯霉素残留量气相色谱检测方法的探讨[J]. 食品科学，2006，27(7)：222-224.

[7] 何方奕，李铁纯，李学程，等. 固相萃取-高效液相色谱法测定鸡肉中氯霉素的残留[J]. 食品科学，2006，27(12)：629-630.

[8] 孙亮，陈海东. GC-MS/MS 测定虾仁中氯霉素的研究[J]. 中国卫生检疫杂志，2003，13(3)：293-294.

[9] 张晓燕，张睿，许蔚，等. 高效液相色谱-串联质谱法测定蜂胶中的氯霉素[J]. 色谱，2012，30(3)：314-317.

[10] 顾海东，尹燕敏，秦宏兵. 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中的苯胺及联苯胺[J]. 环境监控与预警，2012，4(1)：24-26.

[11] 朱勇，陈国，杨挺，等. 同位素稀释超高效液相色谱串联质谱法同时测定牛奶中的克伦特罗、氯霉素与己烯雌酚[J]. 分析测试学报，2011，30(4)：430-434.

(上接第 21 页)

[参考文献]

[1] Organization for Economic Co-operation and Development. Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Its Salts，ENV/JM/RD(2002)17/Final [R]. Paris：OECD，2002.

[2] GIESY J P，KANNAN K. Perfluorochemical surfactants in the environment [J]. Environmental Science & Technology，2002，36(7)：146-152.

[3] LAU C，ANITOLE K，HODES C，et al. Perfluoroalkyl acids：A review of monitoring and toxicological findings [J]. Toxicological Sciences，2007，99(2)：366-394.

[4] CONDER J M，HOKE R A，DE WOLF W，et al. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory lipophilic compounds [J]. Environmental Science & Technology，2008，42(4)：995-1003.

[5] European Union. Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council [R/OL]. Brussels：EU，2006. [2012-04-16]. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do? uri=OJ:L:2006:372:0032:0034:EN:PDF.

[6] US Environmental Protection Agency. 2010/2015 PFOA Stewardship Program [R/OL]. Washington D.C.：USEPA，2006. [2012-04-16]. http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html.

[7] WANG B，IINO F，YU G，et al. The Pollution Status of Emerging Persistent Organic Pollutants in China [J]. Environmental Engineering Science，2010，27(3)：215-225.

[8] LARSEN B S，KAISER M A. Challenges in perfluorocarboxylic acid measurements [J]. Analytical Chemistry，2007，79(11)：3966-3973.

[9] SO M K，MIYAKE Y，YEUNG W Y，et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China [J]. Chemosphere，2007，68(11)：2085-2095.

[10] JIN Y H，LIU W，SATO I，et al. PFOS and PFOA in Environmental and Tap Water in China [J]. Chemosphere，2009，77(5)：605-611.