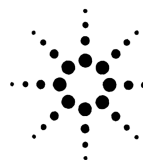


杨文龙,郭靖,杜伟,等.超高效液相色谱-新型串联四极杆质谱法测定环境水体与土壤中的全氟辛酸和全氟辛烷磺酸[J].环境化学,2018,37(12):2820-2823.

YANG Wenlong, GUO Jing, DU Wei, et al. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonates in environmental water and soil matrixes using ultra high performance liquid chromatography coupled with state-of-art tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2820-2823.



安捷伦科技 (Agilent)

超高效液相色谱-新型串联四极杆质谱法测定环境水体 与土壤中的全氟辛酸和全氟辛烷磺酸

杨文龙¹ 郭靖¹ 杜伟² 吴华² 吕美玲^{2*} 董亮^{1*} 杜兵¹ 黄业茹¹

(1. 国家环境分析测试中心, 北京, 100029; 2. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

摘 要 本文建立了基于超高效液相色谱与新型的 Ultivo 串联四极杆质谱联用技术测定环境水体与土壤中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的方法。水样和土壤样品分别经过过滤和提取后,经弱阴离子交换柱富集净化后,采用同位素稀释法进行定量。在 0.5—200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,PFOA 和 PFOS 的线性响应良好,回归系数大于 0.997。水样 PFOA 和 PFOS 的检出限分别为 0.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;土壤检出限分别为 4 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 7 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。PFOA 和 PFOS 在纯水、地表水和废水基质中的添加回收率分别介于 88.4%—98.8% 和 88.0%—97.3% 之间,相对标准偏差(RSD, $n=6$)小于 14%。二者在空白土、农田土和底泥中的回收率分别介于 98.6%—113% 和 96.8%—111% 之间,RSD 小于 7%。结果表明,该方法灵敏、准确、可靠,可以满足环境水与土壤介质中痕量 PFOA 和 PFOS 的监测要求。

关键词 全氟辛酸(PFOA),全氟辛烷磺酸(PFOS),液相色谱串联质谱法,水,土壤。

Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonates in environmental water and soil matrixes using ultra high performance liquid chromatography coupled with state-of-art tandem quadrupole mass spectrometry

YANG Wenlong¹ GUO Jing¹ DU Wei² WU Hua² LYU Meilin^{2*} DONG Liang^{1*}
DU Bing¹ HUANG Yeru¹

(1. National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing, 100029, China;

2. Agilent Technologies Inc. Beijing, 100102, China)

Abstract: To establish determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonates in environmental water and soil matrixes using ultra high performance liquid chromatography coupled with state-of-art tandem quadrupole mass spectrometry. In the range of 0.5—200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the linear response of PFOA and PFOS is good, and the regression coefficient is greater than 0.997. The detection limits of water samples PFOA and PFOS were 0.1 and 0.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively; the soil detection limits were 4 and 7 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The recovery rates of PFOA and PFOS in pure water, surface water and wastewater matrix were between 90.7%—98.8% and 88.0%—97.3%, respectively, and the relative standard deviation (RSD, $n=6$) was less than 14%. The recoveries of the two in blank soil, farm soil and sediment were between 98.6%—113% and 96.8%—111%, respectively, and the RSD was less than 7%.

Keywords: PFOA, PFOS, LC-MS/MS, water, soil.

全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)是两种最主要的全氟烷基类化合物。自本世纪以来,环境水体、土壤、沉积物及生物体中 PFOA/PFOS 的报道屡见不鲜^[1-2]。动物实验研究表明,PFOA 和 PFOS 可以诱导一系列有害的健康效应。欧洲食品安全委员会和美国 EPA 分别发布了 PFOA 和 PFOS 的每日人体最大摄入量建议值和饮用水中 PFOA 和 PFOS 总

* 通讯联系人, E-mail: mei-ling.lu@agilent.com; dl@cneac.com

量的建议值。

中国是全氟化合物的生产和应用大国,近年来相继在环境基体和食品中发现了 PFOA 和 PFOS 残留。国家卫计委已于 2016 年度发布了食品中 PFOA 和 PFOS 检测的标准方法,目前仍急需建立环境介质中此类物质的检测方法规范,为进一步的风险评估和政策制定提供可靠的科学依据。

由于高灵敏和高选择的特性,液相色谱串联四极杆质谱法(LC-MS/MS)被广泛应用于 PFOA、PFOS 和其类似物的检测。为了提高 LC-MS/MS 的检测准确度和可靠性,基于反相色谱保留和弱阴离子交换(WAX)机理的净化柱被广泛用于样品前处理,以实现富集和净化。在本研究中采用 WAX 柱通过改变 pH 值来控制目标物在柱上的保留能力,完成水样及土壤提取液的富集和净化,在不损失性能的情况下,为节省空间与能耗,开发基于超高效液相色谱(UHPLC)-新型串联四极杆质谱(Ultivo MS/MS)的定量检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与样品

液质联用仪(1290 Infinity II UHPLC-Ultivo QQQ, 美国 Agilent 公司);固相萃取装置和离心机(美国 Sigma 公司);氮吹仪(美国 Organomation 公司);漩涡混匀器(德国 IKA 公司);Milli-Q 超纯水装置(美国 Millipore 公司);标准品 PFOA、PFOS 及¹³C 同位素标准替代物包括¹³C₂-PFOA、¹³C₄-PFOA 和¹³C₄-PFOS,均为 50 μg·mL⁻¹,甲醇溶液(加拿大 Wellington Laboratories)。实验所用器皿均为聚丙烯(PP)材质。实验用甲醇、乙腈、乙酸、乙酸铵、氨水(W%=25%)为色谱纯(美国 Fisher 公司);实验用水为经 Milli-Q 系统净化的超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm);WAX 固相萃取柱(150 mg/6 mL,美国 Agilent 公司)。

1.2 样品采集与保存

地表水和废水分别采自某地的河流和工业废水排水口。土壤样品的采集、运输及保存参照 GB 17378.3 和 HJ/T 166 一般性规定。采集的样品运输至实验室后在 4 °C 下避光保存,2 周内完成样品前处理,1 个月内完成样品分析。

1.3 样品前处理

取 500 mL 水样,加入 10 ng ¹³C₄-PFOA 及 10 ng ¹³C₄-PFOS 标准替代物,混匀后经石英滤膜过滤。然后将样品以 3—5 mL·min⁻¹ 的流速通过预先经 0.5% 氨水甲醇溶液、甲醇和超纯水活化的 WAX 柱。上样完毕后,依次采用 8 mL 超纯水和 8 mL 乙酸缓冲液(pH=4)淋洗小柱,真空干燥 1 h 后,使用 8 mL 甲醇淋洗小柱,弃掉淋洗液。再使用 6 mL 0.5% 氨水甲醇溶液洗脱小柱,收集洗脱液并氮吹浓缩至近干,然后加入 10 ng ¹³C₂-PFOA,使用甲醇定容至 1 mL,经 0.22 μm 滤膜过滤后转移至 2 mL PP-材质的进样瓶中待测。

土壤样品干物质和水分参照 HJ 613—2011 进行测定。准确称取 5.00 g 阴干样品置于离心管中,加入 10 ng ¹³C₄-PFOA 及 10 ng ¹³C₄-PFOS 标准替代物。加入 10 mL 甲醇水溶液(V/V,1:1),涡旋混匀后室温下 200 r·min⁻¹ 振荡 30 min、室温下超声提取 30 min、6000 r·min⁻¹ 离心 5 min。收集上清液,重复提取 3 次,合并上清液,用水稀释至甲醇含量低于 10%。然后参照水样进行净化富集。

对于标准添加样品,考虑到环境样品中 PFOA/PFOS 的残留浓度相差较大,实验中针对不同基质采用不同的添加浓度。纯水的添加浓度:2.5、40.0、200 ng·L⁻¹;地表水:2.5、40.0 ng·L⁻¹;废水:200 ng·L⁻¹。空白土壤(石英砂):0.5、5.0、20.0 μg·kg⁻¹;农用土壤和河水底泥:5.0、20.0 μg·kg⁻¹。每个浓度水平重复 6 次测定。标准品在水样过滤或土样提取前加入,然后进行相应的提取净化过程。

1.4 液质分析条件

实验采用 Poroshell 120 EC-C18 色谱柱(2.1 × 100 mm, 2.7 μm, 美国 Agilent 公司),柱温 35 °C,进样体积 5.0 μL。流动相 A 为 2.0 mmol·L⁻¹ 的乙酸铵水溶液;B 为乙腈;流速为 0.30 mL·min⁻¹。梯度洗脱程序如下:0—3 min, B 相从 30% 线性升到 65%;3—4 min, B 相维持在 65%;4—5 min, B 相线性升到 100%,维持 3 min。连续分析时平衡时间为 3 min。色谱柱流出液经由鞘流电喷雾离子源转入到质谱中。质谱采集采用负离子多反应监测(MRM)模式。离子源参数如下:干燥气温度 325 °C;干燥气流速 6 mL·min⁻¹;雾化器压力 30 psi;鞘流气温度 350 °C;鞘流气流速 11 mL·min⁻¹;毛细管电压 2500 V;喷嘴电压 0 V;CAV 电压 9 V。PFOA、PFOS 及其同位素内标的 MRM 采集参数见表 1。

表 1 PFOA 和 PFOS 及其同位素内标的 MRM 采集参数

Table 1 MRM mass spectrometric acquisition parameters of PFOA and PFOS

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碎裂电压/V	碰撞能量/V	扫描时间/ms
PFOA	413	369* /169	80	1* /12	30
¹³ C ₂ -PFOA	415	370* /169	80	1* /12	30
¹³ C ₄ -PFOA	417	372* /169	80	1* /12	30
PFOS	499	99* /80	190	52* /68	30
¹³ C ₄ -PFOS	503	99* /80	190	52* /68	30

注: * 代表定量离子。

2 结果与讨论

2.1 质谱与色谱条件的优化

首先在负离子模式下进行质谱扫描得到目标化合物的 $[M-H]^-$ 母离子,分别优化毛细管碎裂电压和碰撞电压,使碎片离子强度尽可能高.最终选择离子强度最高和次高的碎片离子分别用于化合物的定量和定性确认.优化后的各参数见表 1.在确定的质谱参数条件下,选择 C18 色谱柱和乙腈/醋酸铵水溶液体系进行分离,如图 1 所示,目标化合物在 5 min 内实现基线分离.

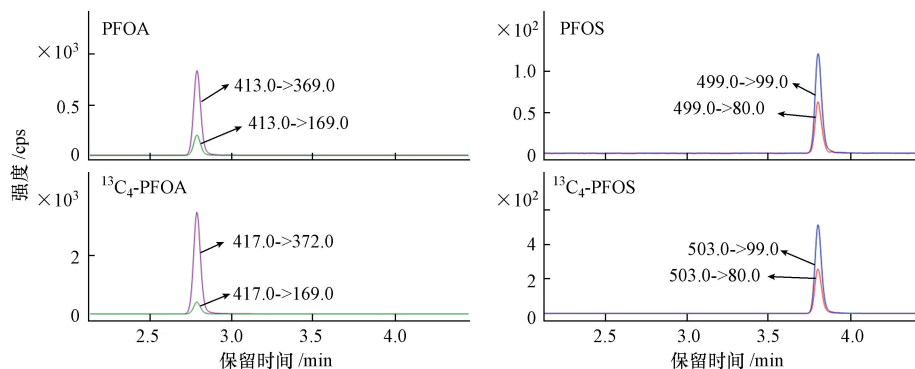


图 1 PFOA 和 PFOS 及其同位素内标($^{13}C_4$ -PFOA、 $^{13}C_4$ -PFOS)的提取 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of PFOA and PFOS

对于纯水等简单基质,5 min 梯度程序即可满足分析要求;但对于废水和底泥等复杂基质,当目标化合物流出色谱柱后,采用纯乙腈洗脱 3 min,尽可能使残留基质流出色谱柱.如果系统中 PFOA/PFOS 本底较高,可以在进样器前串联一支相同填料的色谱柱,将来自 LC 系统的干扰物进行捕集,从而将其与目标物分离,去除干扰,实现目标化合物的准确定量.

2.2 土壤样品提取条件的选择

提取溶剂、提取方式及土壤中 TOC 含量等因素均有可能影响土壤中 PFOA 及 PFOS 的提取效率.本研究分别考察了这 3 个因素.在每个因素研究过程中,均采用加标量为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 PFOA 及 PFOS 进行测试.对比了振荡及超声两种方式的提取效率.结果显示,两种方式的提取效率均大于 80%,均能满足分析要求.对于 TOC 含量,实验分别选择 TOC 含量 0.81%、1.17%、2.40% 等 3 种类型的土壤样品进行加标回收测试.结果显示:提取条件固定后,不同 TOC 含量的土壤提取效率没有显著影响.对于提取溶剂,选择了水、甲醇水溶液(V/V, 1/1)、甲醇、1%KOH 水、1%KOH 甲醇水溶液(V/V, 1/1)、1%KOH 甲醇共 6 种溶剂分别研究.结果显示,含有甲醇的 4 种溶剂对土壤中 PFOA 及 PFOS 的提取效率均大于 80%,不含甲醇的溶剂对土壤中 PFOS 的提取效率小于 10%.统计发现,KOH 的添加对提取效率没有显著性影响.其中甲醇水溶液提取效率的标准偏差小于纯甲醇,这可能是纯甲醇溶剂提取的杂质含量更多,基质效应相对严重造成的.综上,本研究选择甲醇水溶液作为 PFOA 及 PFOS 的提取溶剂.

2.3 水与土壤提取液净化条件的优化

弱阴离子固相萃取(WAX)柱在 pH 4.0 时对 PFOA 及 PFOS 的保留能力很强,样品富集后,使用 pH 4.0 的缓冲液处理后,PFOA/PFOS 就会通过静电作用力保留在柱床上.使用甲醇淋洗可以去除中性的干扰和杂质,再使用 0.5%氨水甲醇洗脱萃取柱,破坏静电吸附,可以良好回收 PFOA/PFOS.经过优化,选择 8 mL 甲醇作为淋洗剂.通过分析 PFOA 及 PFOS 在 0.5%氨水甲醇中的洗脱曲线(图 2),4 mL 时目标化合物回收率基本达到 100%.考虑柱批次的差异,选择 6 mL 0.5%氨水甲醇作为洗脱剂.

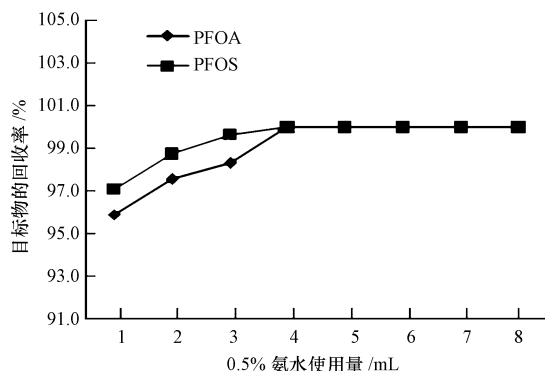


图 2 PFOA 及 PFOS 的洗脱曲线

Fig.2 Elution curve of PFOA and PFOS

2.4 校正曲线与方法的检出限

采用同位素稀释法进行定量,在 $0.50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内 PFOA 和 PFOS 的线性良好,回归系数均达到 0.997(见表 2);以最低空白添加浓度(水样 $2.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,土壤 $0.50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)下的色谱图外推至信噪比为 3 时对应的浓度,得到方法检出限低至 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平(表 2)。

表 2 PFOA 和 PFOS 的线性关系及检出限
Table 2 R^2 , LOD and linear range of PFOA and PFOS

分析物	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	内标法回归方程	回归系数 (r^2)	检出限 (LOD)	
				水/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	土壤/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)
PFOA	0.50—200	$Y=0.991860X+0.72707$	0.9971	0.1	4
PFOS	0.50—200	$Y=0.989824X+0.013012$	0.9971	0.3	7

注: x 标准校正溶液中分析物与对应内标的浓度比值; y 标准校正溶液中分析物与对应内标的色谱峰面积的比值。

2.5 方法的准确度和精密度

实验分别选择各种水和土壤作为基质来评价方法的准确度和精密度.如表 3 所示,在测试的 3 个浓度水平下,PFOA 在纯水回收率在 91.1%—94.1%,相对标准偏差(RSD) 1.3%—4.8%之间;PFOS 的回收率在 88.0%—93.8%,RSD 在 0.8%—5.3%之间.对于地表水和废水在相应的添加浓度下,PFOA 和 PFOS 的回收率分别介于 88.4%—98.8%和 90.8%—97.3%之间,RSD 分别介于 2.2%—14%和 0.9%—4.1%之间.对于空白土、土壤与底泥,在相应的添加浓度下,PFOA 的添加回收率介于 98.6%—113%,RSD 介于 0.6%—5.7%;PFOS 的添加回收率在 96.8%—111%之间,RSD 介于 0.4%—6.6%.以上结果表明,本方法能够准确可靠地检测各类环境水与土壤基质中痕量的 PFOA 和 PFOS.

表 3 各种不同水与土壤基质中添加回收率与精密度
Table 3 Recoveries and RSD of PFOA and PFOS

基质	添加水平	PFOA		PFOS	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
水空白	$2.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	91.1	2.6	88.0	5.3
	$40 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	94.1	1.3	93.4	0.8
	$200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	92.0	4.8	93.8	5.3
河水	$2.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	90.7	14	95.5	4.1
	$40 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	88.4	3.5	90.8	0.9
废水	$200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	98.8	2.2	97.3	2.0
土空白	$0.50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	113	1.2	111	0.7
	$5.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	101	0.6	99.5	1.5
	$20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	98.9	0.6	98.6	0.8
土壤	$5.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	103	1.8	97.6	0.4
	$20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	98.6	0.9	96.8	2.9
底泥	$5.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	103	4.2	102	2.2
	$20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	104	5.7	103	6.6

2.6 实际样品分析

使用本方法对北京地区地下水、地表水及周边土壤和沉积物进行了监测.监测结果表明:北京地区地表水及地下水 PFOA 和 PFOS 的残留水平处于几到几十 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度水平,受污染程度较低;周边地区的土壤及沉积物中 PFOA 及 PFOS 大部分均未检出。

3 结论

应用弱阴离子交换柱进行样品前处理,结合超高效液相色谱和新型的 Ultivo 三重四极杆质谱技术,同位素稀释法测定环境水体与土壤中的 PFOA 和 PFOS.该方法可有效富集并去除复杂样品中的基质干扰,灵敏度高,线性范围宽,回收率和精密度均满足准确定量要求,可用于环境水体与土壤基质中痕量 PFOA 和 PFOS 的分析。

参考文献 (References)

- [1] LOOS R, LOCORO G, HUBER T, et al. Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy[J].Chemosphere, 2008, 71(2):306-313.
- [2] PAN Y Y, SHI Y L, WANG J M, et al. Evaluation of perfluorinated compounds in seven wastewater treatment plants in Beijing urban areas [J]. Sci. China Chem. 2011, 54(3): 552-558.