

· 监测技术 ·

UPLC - QTOF - MS 法测定水中多种全氟有机酸

杨志敏¹, 赵鹏¹, 刘淑坡², 于路伟², 侯文娟¹, 吴雅清¹, 郭小华¹, 杜桂芬¹,
王秋祥¹, 张俊玉¹, 李飞²

(1. 华侨大学分析测试中心, 福建 厦门 361021;
2. 华侨大学土木工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要:采用固相萃取处理水样, 超高效液相色谱 - 四极杆 - 飞行时间质谱法(UPLC - QTOF - MS)测定水样中 14 种全氟有机酸。通过优化试验条件, 使方法在 1.00 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 方法检出限为 0.87 $\mu\text{g/L}$ ~ 4.80 $\mu\text{g/L}$ 。空白水样的加标回收率为 80.8% ~ 113%, 测定结果的 RSD \leq 3.7%。将该方法用于测定厦门市某大学周边水样, 结果 14 种全氟有机酸均为未检出。

关键词: 全氟有机酸; 超高效液相色谱 - 四极杆 - 飞行时间质谱法; 水质

中图分类号: O657.63 文献标志码: B 文章编号: 1006 - 2009(2021)03 - 0045 - 04

Determination of Perfluorinated Acids in Water by UPLC-QTOF-MS

YANG Zhi-min¹, ZHAO Peng¹, LIU Shu-po², YU Lu-wei², HOU Wen-juan¹, WU Ya-qing¹,
GUO Xiao-hua¹, DU Gui-fen¹, WANG Qiu-xiang¹, ZHANG Jun-yu¹, LI Fei²

(1. Instrument Analysis Center, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021, China;
2. College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021, China)

Abstract: 14 kinds of perfluorinated acids (PFAs) in water were detected by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography quadrupole-time of flight-mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS). With the optimized test conditions, the method had good linearity in the ranger of 1.00 $\mu\text{g/L}$ to 100 $\mu\text{g/L}$. The detection limits were 0.87 $\mu\text{g/L}$ ~ 4.80 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of blank samples ranged from 80.8% to 113%, the RSDs were below 3.7%. The method was applied to detect surface water samples from around a university in Xiamen, all of the 14 PFAs were not detected.

Key words: PFAs; UPLC-QTOF-MS; Water quality

全氟有机酸 (PFAs) 是环境中一种新兴污染物, 这类污染物具有较好的稳定性及表面活性等性质, 被广泛应用于化工、涂料、皮革、合成洗涤剂等领域, 因其具有普遍存在性、环境持久性、生物蓄积性等特征而被广泛关注^[1], 其来源、分布和迁移行为等已成为环境科学领域的研究重点^[2]。研究表明, 癌症、肥胖、免疫抑制及内分泌紊乱等疾病的发生都与 PFAs 有关^[3]。目前, 这类污染物已经在水^[4]、沉积物^[5]和水生生物^[6]中被检测到。水是 PFAs 的主要储存环境及运输的重要介质^[7], 研究水中 PFAs 的检测方法有一定意义。

PFAs 的检测方法主要有气相色谱 - 质谱 (GC -

MS)^[8]和液相色谱 - 串联质谱 (LC - MS/MS)^[9]。虽然高效液相色谱串联质谱法前处理简单, 分析模式多, 选择性和灵敏度高, 但是该方法易受到色谱共流出杂质的干扰^[10], 且无法对无标准品的非特定目标物进行有效筛查^[11]。超高效液相色谱/四极杆 - 飞行时间质谱 (UPLC - QTOF - MS) 具有高

收稿日期: 2020 - 04 - 15; 修订日期: 2021 - 04 - 20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51878300); 福建省自然科学基金面上基金资助项目 (No. 2017J01096); 华侨大学实验教学与管理改革课题基金资助项目 (SY2019Y021)

作者简介: 杨志敏 (1990 -), 女, 河北张家口人, 助理实验师, 硕士, 主要从事水污染控制与持久性有机污染物控制研究工作。

灵敏度、高分辨率等优点,可降低样品基质的干扰^[12],且不依赖标准品即可定性,被广泛应用于环境分析研究。今采用UPLC-QTOF-MS法测定水中全氟烷基磺酸类化合物PFSA_s($C_nF_{2n+1}SO_3^-$, $n=2,4,6$)和全氟羧酸类化合物PFCAs($C_nF_{2n+1}COO^-$, $n=2\sim11,13$)共14种PFAs,并将该方法用于测定厦门市某大学周边水样,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1290 Infinity II型超高效液相色谱仪(配在线脱气系统、二元泵、自动进样装置、柱温箱),Agilent 6545型高分辨飞行时间质谱仪(配鞘流双电喷雾离子源,Mass Hunter Data Acquisition实时采集工作站,Qualitative Analysis离线分析软件),美国Agilent科技有限公司。Envi-C₁₈固相萃取小柱(200 mg,3 mL),美国Supelco公司;C₁₈固相萃取小柱(200 mg,3 mL),美国Agilent公司;WAX固相萃取小柱(60 mg,3 mL),美国Waters公司。

五氟丙酸(PFPrA,97%)、全氟丁酸(PFBA,99%)、全氟庚酸(PFHpA,99%)、全氟癸酸(PFDA,98%)、全氟十二烷酸(PFDoA,95%)和全氟丁磺酸钾(PFBS,98%),德国Aldrich公司;全氟戊酸(PFPeA,94%)、全氟辛酸(PFOA,90%)、全氟己酸(PFHxA,97%)、全氟壬酸(PFNA,95%)和全氟己磺酸钾(PFHxS,98%),美国Fluka公司;全氟十一烷酸(PFUxA,95%),美国Sigma-Aldrich公司;全氟十四烷酸(PFTA,96%),美国Alfa Aesar公司;全氟辛磺酸(PFOS,98%),德国ABCRC公司;醋酸铵(>97%),美国TEDIA公司;HPLC甲醇(>99%),德国Merck公司。

1.2 样品前处理

用Envi-C₁₈(200 mg,3 mL)固相萃取小柱对环境水样净化和浓缩,以保证PFAs的定性定量分析。上样前,依次使用5 mL甲醇和5 mL超纯水活化固相萃取小柱。上样量为1 000 mL。上样完成后,用5 mL超纯水净化固相萃取小柱,然后将其在真空条件下干燥1 h,再依次用1 mL甲醇洗脱5次,并将洗脱速度控制为1滴/s~2滴/s。将所有洗脱液收集混匀,以备UPLC-QTOF-MS检测。

1.3 仪器条件

色谱条件:Agilent ZORBAX Eclipse Plus-C₁₈

色谱柱(2.1 mm×50 mm,1.8 μm);流动相A为5 mmol/L醋酸铵水溶液,B为甲醇溶液。梯度洗脱:0 min~1 min,φ(B)为40%;1 min~8 min,φ(B)为40%~95%。流量0.4 mL/min;柱温30℃;进样量0.5 μL;平衡时间5 min。

质谱条件:采用鞘流双电喷雾离子源在负离子模式下进行数据采集,参比离子质荷比为112.9856。干燥气为高纯氮气,温度320℃,流量8 L/min;毛细管电压3 500 V,雾化气压力241 kPa,碎裂电压80 V,鞘气温度350℃,鞘气流量11 L/min,离子扫描范围50 u~1 000 u。二级质谱参数中碰撞能量设定为10 eV~40 eV。采集运行前,用调谐液进行质量轴校准,调谐液含125 μmol/L三氟乙酸铵、5 μmol/L嘌呤和1.25 μmol/L六甲氧基磷脒溶液(溶剂为乙腈-水混合溶液,体积比为95:5)。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的选择

以中等链长的PFOS作为PFAs的代表,配制100 μg/L的PFOS标准溶液,分别考察C₁₈、Envi-C₁₈和WAX等固相萃取小柱预处理环境水样时对PFOS回收率的影响。结果表明,3种固相萃取小柱对PFOS的回收率分别为63.01%、88.85%和85.76%,使用Envi-C₁₈固相萃取小柱的回收率情况最好,这可能是由于键合在C₁₈上的石墨化炭黑表面含有苯二酚类、醌类、苯并咪唑等氧复合物而带有正电荷,对PFOS有较好的选择吸附性,最终采用Envi-C₁₈固相萃取小柱。

针对PFAs,纯甲醇作为反相固相萃取柱的洗脱试剂,各目标物的回收率均较高^[10],故选择纯甲醇作为洗脱溶剂。试验还比较了3 mL甲醇和5 mL甲醇洗脱对提取效果的影响,结果两者对PFOS的回收率分别为88.8%和97.5%,最终采用5 mL甲醇洗脱目标物。

2.2 TOF分析方法的建立

对14种PFAs在TOF的全扫描模式下进行采集,得到每种PFAs的全扫描质谱图,建立TOF全扫描精确质量数的数据库,同时结合保留时间的信息进行准确定性分析。根据TOF全扫描模式得到的精确质量数和保留时间,采用不同的碰撞能量进行二级质谱的测定,得到子离子的精确质量数。14种PFAs碎片离子精确质量数等信息见表1。

2.3 精确质量数对结果的影响

体积分数为 50% 的甲醇水溶液中添加 5 mg/L 的 14 种 PFAs 标准溶液, 在 TOF 全扫描模式下采集得到的总离子流见图 1(a); 全氟辛酸质荷比为 412.966 4 在 $\pm 5 \times 10^{-4}$ 提取窗口情况下得到的结果见图 1(b), 此时由于离子提取窗口太宽, 其他质荷比相近的离子也被提取出。当提取窗口缩小到 $\pm 1 \times 10^{-5}$ 时, 如图 1(c) 所示, 缩小提取范围可以

明显区分开目标化合物与基质中的干扰离子。

2.4 标准曲线与方法检出限

将 14 种 PFAs 的混合标准溶液稀释成 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列, 在 1.3 条件下测定, 以质量浓度为横坐标, 对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线, 相关系数 R^2 均在 0.999 以上, 回归方程见表 1。

表 1 UPLC-QTOF-MS 分析参数和方法效能验证结果

Table 1 Analysis parameters of UPLC-QTOF-MS and method performance verification results

化合物	母离子 质荷比	子离子 -1 质荷比	子离子 -2 质荷比	回归方程	检出限 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收 率/%	RSD /%
PFPrA	162.982 4	118.992 4		$y = 1.98 \times 10^3 x + 1.36 \times 10^4$	4.68	18.7	113	3.2
PFBA	212.979 2	114.017 1		$y = 1.27 \times 10^3 x + 1.63 \times 10^4$	4.74	19.0	89.8	1.6
PFPeA	262.976 0	218.987 1		$y = 1.63 \times 10^3 x + 7.63 \times 10^3$	4.80	19.2	105	2.3
PFHxA	312.972 8	118.992 2	268.982 7	$y = 1.84 \times 10^3 x + 1.37 \times 10^4$	2.79	11.1	97.5	2.6
PFHpA	362.969 6	168.989 0	318.980 2	$y = 2.53 \times 10^3 x + 5.04 \times 10^4$	3.33	13.3	92.5	2.7
PFOA	412.966 4	168.988 5	368.977 0	$y = 2.88 \times 10^3 x + 3.27 \times 10^4$	1.50	6.02	88.7	3.0
PFNA	462.963 2	218.985 7	418.973 8	$y = 2.85 \times 10^3 x + 6.31 \times 10^3$	2.93	11.7	94.5	3.7
PFDA	512.960 0	268.984 1	468.970 8	$y = 3.11 \times 10^3 x + 4.30 \times 10^3$	1.86	7.45	97.3	2.8
PFUnA	562.956 8	268.983 2	518.968 5	$y = 3.20 \times 10^3 x + 4.39 \times 10^3$	4.56	18.3	96.1	2.0
PFDoA	612.953 7	268.982 7	568.963 7	$y = 2.99 \times 10^3 x + 7.96 \times 10^3$	4.22	16.9	90.1	1.2
PFTA	712.947 3	168.990 1	668.959 6	$y = 2.88 \times 10^3 x + 5.98 \times 10^4$	2.37	9.47	86.8	0.8
PFBS	298.943 0	79.957 3	98.956 2	$y = 6.26 \times 10^3 x + 1.31 \times 10^4$	2.06	8.22	102	1.6
PFHxS	398.936 6	79.957 5	98.956 0	$y = 7.12 \times 10^3 x + 1.44 \times 10^4$	2.03	8.12	80.8	0.8
PFOS	498.930 2	79.957 0	98.955 9	$y = 7.56 \times 10^3 x + 2.68 \times 10^3$	0.87	3.46	101	0.7

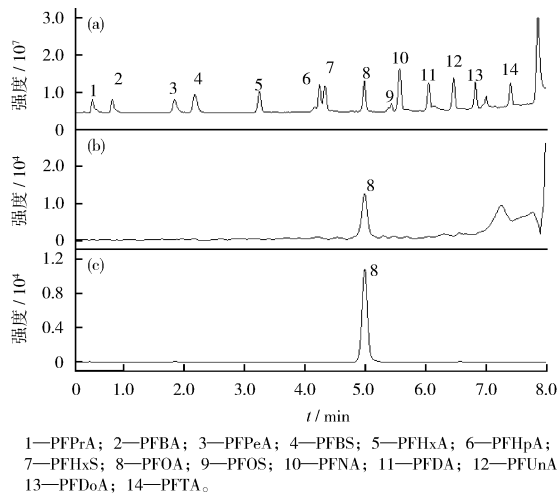


图 1 标准溶液总离子流

Fig. 1 Total ion current of standard solutions

用接近检出限质量浓度的空白加标样连续测定 7 次, 计算 7 次测定结果的标准偏差 S , 依据公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限, 以 4 倍检出限作为定量下限, 结果见表 1。由表 1 可知, 方

法检出限为 0.87 $\mu\text{g/L}$ ~ 4.80 $\mu\text{g/L}$, 14 种 PFAs 均能在低于 5 $\mu\text{g/L}$ 的水样中被检测出来, 说明方法有较好的灵敏度。对不同浓度的 PFAs 标样的色谱图进行叠加, 发现即使在很低的浓度, 仍能对 PFAs 进行准确分析。

2.5 加标回收试验

在空白水样中添加 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的 14 种 PFAs 混标, 同时做 3 组平行样, 按 1.2 节所述操作, 在 1.3 条件下测定, 结果见表 1。

由表 1 可知, 14 种 PFAs 的平均回收率为 80.8% ~ 113%, $\text{RSD} \leq 3.7\%$, 说明方法的准确度与精密度良好。

2.6 实际样品分析

在厦门市某大学周边选取了 9 个采样点, 采集了表层水样, 调查实际水样中 PFAs 残留现状, 结果表明, 上述 14 种 PFAs 均为未检出。

3 结语

采用固相萃取的前处理方法对水样中 14 种

PFA_s 进行净化和浓缩,前处理操作简单快速,回收率和重现性均满足质量控制的要求。凭借高分辨能力及碎片质量数的精确采集,UPLC-QTOF-MS在痕量化合物测定中显示出了高灵敏度、高可靠性的特点,适用于实际水样的测定。在需要对分析结果进一步确认的情况下,QTOF提供了更可靠的技术手段,通过四极杆的初筛排除大部分干扰因素,再利用TOF的技术优势获得可靠结果,不依赖于标准品即可定性,便于全氟化合物监测项目的推广。

[参考文献]

- [1] LOOS R, LOCORO G, HUBER T, et al. Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PF-C_s) in the River Po watershed in N-Italy [J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 306-313.
- [2] 张明,唐访良,王立群,等.杭州夏季一次降雨过程雨水中全氟化合物及主要化学组分的变化特征[J].*环境监测管理*与技术,2020,32(5):38-42.
- [3] REN X M, QIN W P, CAO L Y, et al. Binding interactions of perfluoroalkyl substances with thyroid hormone transport proteins and potential toxicological implications [J]. *Toxicology*, 2016, 366/367: 32-42.
- [4] AHRENS L, YAMASHITA N, YEUNG L W Y, et al. Partitioning behavior of per- and polyfluoroalkyl compounds between pore water and sediment in two sediment cores from Tokyo Bay, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009 (43): 6969-6975.
- [5] KANNAN K, YUN S, EVANS T J. Chlorinated, brominated, and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from Alaska [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005 (39): 9057-9063.
- [6] PREVEDOUROS K, COUSINS I T, BUCK R C, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006 (40): 32-44.
- [7] 张子豪,肖前,钟怀宁,等.液-液萃取/气相色谱-串联质谱测定纸质食品接触材料中9种挥发性全氟化合物前体物的迁移量[J].*分析测试学报*,2018,37(9):1002-1007.
- [8] YIN Y, ZHAO C, ZHENG G M, et al. Development of styrene-divinylbenzene copolymer beads using QuEChERS for simultaneous detection and quantification of 13 perfluorinated compounds in aquatic samples [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 144: 166-171.
- [9] GOSETTI F, CHIUMINATTO U, ZAMPIERI D, et al. Simultaneous determination of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbon aldehydes in cooked food by an automated on-line solid phase ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217: 7864-7872.
- [10] 王美玲,戴洁芸,成婧,等.分散固相萃取/高效液相色谱-离子阱飞行时间高分辨质谱法对纺织品中全氟化合物的快速筛查和确证[J].*分析测试学报*,2016,35(3):257-263.
- [11] 李雯雯,张丽,赫春香,等. HPLC-MS法分析海洋沉积物中的全氟化合物[J].*分析试验室*,2015,34(8):891-895.
- [12] 吴洁珊,倪清泉,任永霞,等. HPLC-高分辨飞行时间质谱测定水中多种微囊藻毒素[J].*环境监测管理*与技术,2020,32(6):54-57.

· 简讯 ·

2021年“国际生物多样性日”主场宣传活动在京举行

5月21日,2021年“国际生物多样性日”主场宣传活动在京举行。今年“国际生物多样性日”的主题为“呵护自然 人人有责”。生态环境部部长黄润秋出席活动并讲话。

黄润秋指出,生物多样性构建了人类生存和发展的基础,是地球生命共同体的血脉和根基。中国政府高度重视生物多样性保护,将其作为生态文明建设的重要内容进行系统部署。在习近平生态文明思想的科学指引下,中国采取一系列有力举措,推动生物多样性保护工作取得积极进展,政策与法律法规体系加快建立,大气、水环境质量持续改善,生态保护和修复力度持续加大,生物多样性调查、监测、评估有序推进,生物多样性保护的社会参与度和公众意识不断提高。

黄润秋强调,生物多样性丧失是全球面临的共同挑战,推动生物多样性保护是政府、企业和全社会的共同责任。我们要尊重自然、顺应自然、保护自然,共谋人与自然和谐共生之道,共建繁荣、清洁、美丽的世界,共同呵护好人类赖以生存的地球家园。中国作为《生物多样性公约》第十五次缔约方大会(COP15)的东道国和候任主席国,将认真履行责任义务,深度参与全球生物多样性保护合作,与国际社会共同努力,为全球生物多样性保护贡献中国智慧和力量。一是认真履行《东道国协议》,全力做好COP15筹备和保障工作,努力将COP15办成一届圆满成功、具有里程碑意义的缔约方大会。二是加快完善生物多样性保护法律法规和政策制度,推动将生物多样性保护纳入各部门各地区“十四五”规划。三是扎实做好生物多样性保护重大工程的组织实施,全面提升生物多样性保护与监管能力。四是普及生物多样性保护知识,加大力度宣传生物多样性保护和可持续利用的成功案例,引导推动全社会广泛参与。

摘自 <http://hbt.jiangsu.gov.cn> 2021-05-25