

污水中短长链全氟羧酸检测方法的开发

李飞, 张超杰*, 曲燕, 陈晶, 周琪, 颜湘波, 马金星

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 开发了弱阴离子交换柱固相萃取+ 高效液相色谱- 负电喷雾- 串联质谱[WAX-SPE+ HPLG-ESI(-)-MS/MS] 检测污水中碳链长度在 2~ 14 内的全氟羧酸(PFCAs) . 采用弱阴离子交换(WAX) 柱进行固相萃取时, 将污水水样用甲酸酸化至 pH= 3. 0, 并使用 2% 甲酸溶液作净化溶剂、1% 氢氧化铵甲醇溶液作洗脱溶剂, 则可使短长链 PFCAs(C2~ C14) 均具有较高的回收率, 并克服了反相固相萃取柱对短链 PFCAs(C2~ C5) 回收率低的缺点. 为了验证方法的有效性, 对上海市市政污水处理厂 A 和 B 的进水进行检测, 结果表明各种 PFCAs 的回收率分别在 56%~ 121% 和 54%~ 120% 的范围内, 相对标准偏差(RSD) 分别小于 11% 和 14%, 方法检出限和定量限分别在 0. 2~ 1. 0 ng/L 和 1. 0~ 5. 0 ng/L 的范围内, 这充分证明了该方法的可靠性. 此外, 在处理厂 A 和 B 内含量最高的 PFCAs 均为全氟辛酸(分别为 743 ng/L 和 837 ng/L) , 其次为三氟乙酸(分别为 139 ng/L 和 489 ng/L) .

关键词: 全氟羧酸; 弱阴离子交换柱; 固相萃取; 高效液相色谱- 串联质谱仪; 污水

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009) 09-2647-08

Method Development for Analysis of Short- and Long chain Perfluorocarboxylates in Sewage

LI Fei, ZHANG Chao-jie, QU Yan, CHEN Jing, ZHOU Qi, YAN Xiang-bo, MA Jin-xing

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A method using weak anion exchange cartridge for solid phase extraction before high performance liquid chromatography-negative electrospray ionization-tandem mass spectrometry [WAX-SPE + HPLG-ESI(-)-MS/MS] detection has been developed to measure C2-C14 perfluorocarboxylates (PFCAs) in sewages. When the weak anion exchange (WAX) cartridges were used for solid phase extraction (SPE), the better recoveries of short- and long-chain PFCAs (C2-C14) were achieved as the sewage samples were acidified to pH= 3.0 by formic acid, 2% formic acid was used for washing solvent and 1% ammonium hydroxide in methanol was used for elution solvent. The WAX cartridges used for SPE overcame the disadvantages of reverse phase solid phase extraction cartridges, i. e. the recoveries of short-chain PFCAs (C2-C5) were very low. The validity of this method was demonstrated by determination of short- and long-chain PFCAs (C2-C14) in influent of municipal wastewater treatment plant A and B in Shanghai, China. The results indicate that the recoveries of all PFCAs in influent of plant A and B are 56%-121% and 54%-120%, respectively; the recovery relative standard deviations (RSD) of plant A and B are < 11% and < 14%, respectively; and the method detection limits (MDL) and method quantitation limits (MQL) are 0.2-1.0 ng/L and 1.0-5.0 ng/L, respectively. In addition, the perfluorooctanoate (743 ng/L and 837 ng/L, respectively) and trifluoroacetic acid (139 ng/L and 489 ng/L, respectively) are the most and the second most PFCAs found in both plant A and B.

Key words: perfluorocarboxylates (PFCAs); weak anion exchange cartridge; solid phase extraction (SPE); high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; sewages

全氟羧酸及其盐(perfluorocarboxylates, PFCAs)具有疏水疏油性等非常独特的物理化学性质,被广泛的应用于工业、商业和个人消费品中^[1,2]. 由于使用范围宽广并具有非常高的稳定性,能够耐受住水解、光解、生物降解等,所以 PFCAs 在全球的分布非常广泛,在各类环境水样、土壤、沉积物、污泥以及人类和各种生物的组织或血液中均可检出,甚至连南极、北极及其他偏远地区也不例外^[3,4].

一般而言,环境水样中 PFCAs 的浓度非常低,通常是 ng/L 级甚至更低^[5,6],这就要求检测方法具有足够的灵敏度和选择性,以保证数据的准确性、精密性和重现性^[7,8]. 目前,通常先用 C18 柱^[9-12] 或

HLB 柱^[13-19] 对水样进行固相萃取(solid phase extraction, SPE),然后再用液质对 PFCAs 进行定量分析. 然而, C18 柱和 HLB 柱对水溶性好、极性强的短链 PFCAs(≤C6) 缺乏反相保留能力,很容易被穿透,从而导致较低的回收率^[20]. 有研究表明,虽然 HLB 柱对长链 PFCAs(> C6) 的回收率较好(> 80%), 但

收稿日期: 2008-10-09; 修订日期: 2009-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(20807032); 江苏省环境科学与工程重点实验室开放课题项目(ZD061203); 污染控制与资源化国家重点实验室开放课题项目(PCRRF06007); 长江水环境教育部重点实验室开放课题项目(YRWEF07002)

作者简介: 李飞(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: lfflyxz@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: myrazh@mail.tongji.edu.cn

是对短链 PFCA_s ($\leq C_6$) 的回收率却较差 ($< 30\%$)^[7].

由于弱阴离子交换(weak anion exchange, WAX)柱对目标分析物既具有 C18 柱和 HLB 柱等所具有的反相保留能力,又具有离子交换保留能力,改善了对 PFCA_s 的吸附,所以开始有少数研究者使用 WAX 柱分析海水^[7,21]、河水^[22]和雨水^[23]等清洁水样.然而,目前还鲜见利用 WAX 柱分析污水等复杂水样中 PFCA_s 的报道,这是因为与清洁水样相比,这类水样含有的杂质更复杂,含量更高,而杂质会和目标分析物竞争 WAX 柱的吸附容量,并在质谱分析时产生基体效应,继而影响 PFCA_s 的回收率.

本研究对可能影响 WAX 柱回收率的因素,如水样的 pH 值、净化溶剂和洗脱溶剂等进行了综合分析,以开发出污水等复杂环境水样中短长链 PFCA_s (C₂~C₁₄) 的检测方法,并对实际水样进行分析以检验方法的重现性和精密度.

1 材料与方法

1.1 标准和试剂

三氟乙酸(PFAA, 98%)和全氟十一烷酸(PFUnA, 95%)购自 Sigma-Aldrich 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%)和全氟十二烷酸(PFDoA, 95%)均购自 Aldrich 公司;全氟戊酸(PFPeA, $\geq 94\%$)、全氟己酸(PFHxA, $\geq 97.0\%$)、全氟辛酸(PFOA, $\geq 90\%$)和全氟壬酸(PFNA, $\geq 95\%$)均通过 Sigma-Aldrich 公司购自 Fluka 公司;全氟十四烷酸(PFTA, 96%)购自 Alfa Aesar 公司;内标[1, 2, 3, 4-¹³C₄]-全氟辛酸(MPFOA, 50 mg/L ± 2.5 mg/L 的甲醇溶液,直链 $> 99\%$, ¹³C₄ $> 99\%$)购自 Wellington Laboratories 公司. 25% 氨水和 HPLC 级甲醇购自 Sigma 公司;HPLC 级醋酸铵和甲酸购自 Tedia 公司.

1.2 水样的采集和预处理

使用 1 L 的广口聚丙烯瓶采集上海市某污水处理厂进水.在试验过程中,要避免使用聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)材质的试验器皿和材料,因为 PTFE 能析出 PFOA 而导致样品的污染;同时,在取样过程中也应避免使用玻璃容器,因为玻璃能够不可逆转的吸附水样中的某些 PFCA_s.采集完样品后,在 2h 内运回实验室,并在 -20°C 下保存.

将样品解冻并平衡至室温后,为了防止 SPE 时堵塞 WAX 柱,在 12 000 r/min 的转速下离心 15 min

(KR25i, 美国, Thermofisher 公司).然后,准确移取 250 mL 的上清液至 300 mL 的聚丙烯瓶内,用甲酸调节 pH,并同时有加标回收试验以获取回收率,其中加标量为 80 ng/L.

固相萃取采用美国 Waters 公司生产的 Oasis[®] WAX 柱(60 mg, 3 mL, 30 μm):先分别用 4 mL 氢氧化铵甲醇溶液($\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$)、4 mL 甲醇和 4 mL 1% 甲酸水溶液对 WAX 柱进行活化,然后使用大体积进样管将水样导入 WAX 柱内.上样完成后,用 4 mL 净化溶剂对 WAX 柱进行净化,以去除某些共萃取杂质,然后在真空条件下干燥至少 1 h,去除 WAX 柱中的水分,以免影响 PFCA_s 的定量.最后,分别用 2 mL 甲醇和 2 mL $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 洗脱目标分析物.在整个 SPE 过程中,将流速控制在每秒 1~2 滴.将洗脱液混匀后,过 0.2 μm 尼龙滤膜,准确移取 0.40 mL 至聚丙烯自动进样小瓶(美国, Agilent 公司)内,并添加 0.10 mL 浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的内标以进行 HPLC-ESI(-)-MS/MS 分析.

1.3 仪器分析和定量

PFCA_s 的分离采用美国 Thermofisher 公司生产的 Accela HPLC.为了防止 HPLC 内 PTFE 管溶出 PFOA 等物质对分析结果造成干扰,而将其替换成聚醚醚酮(PEEK)管,同时用氦气脱气代替含 PTFE 材质的真空脱气机.进样量为 10 μL ,液相色谱柱采用 Hypersil Gold C18 柱(2.1 mm $\times$ 150 mm, 3 μm , 美国, Thermofisher 公司).流动相采用甲醇和 2 mmol/L 醋酸铵溶液:初始甲醇比例为 5% 并保持 1 min,在 2 min 时升高到 40%,在 9 min 时升高到 95% 并保持此比例至 12 min,然后在 12.5 min 下降到 5% 并保持此比例直至 18 min,在整个过程中将流速设为 250 $\mu\text{L}/\text{min}$.

PFCA_s 的定量采用美国 Thermofisher 公司生产的 TSQ QuantumTM Access 三组四极杆 MS,其中 HPLC 和 MS 的接口采用负 ESI 源,喷雾电压为 -3000 V ,鞘气压力为 25 arb,离子吹扫气压力为 0 arb,辅气压力为 5 arb,毛细管温度为 320°C ,碰撞气压力为 1.5 mTorr.质谱仪在选择反应监测模式(selected reaction monitoring, SRM)下运行,各种 PFCA_s 的母离子、子离子和碰撞能量见表 1.

利用逆加权内标校准曲线法对各种 PFCA_s 进行定量.标线含有 7 个浓度不同的点,分别为 0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、25.00 和 50.00 $\mu\text{g/L}$.标线的相关系数要 > 0.99 才能用于定量,并且所有有效点的计算值均应在其预期值的 $\pm 30\%$ 以内.为了防

表 1 各种 PFCAs 的母离子、子离子、碰撞能量以及方法检出限(MDL)和定量限(MQL)

化合物	英文名称	缩写	链长	母离子	子离子	碰撞能量 / eV	MDL / ng•L ⁻¹	MQL / ng•L ⁻¹
三氟乙酸	Trifluoroacetic acid	PFAA	C2	113.1	69.1	12	1.00	5.00
五氟丙酸	Pentafluoropropionic acid	PFPrA	C3	162.7	119.0	12	1.00	5.00
全氟丁酸	Perfluorobutyric acid	PFBA	C4	213.0	169.1	12	0.20	1.00
全氟戊酸	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C5	262.8	218.8	13	1.00	5.00
全氟己酸	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C6	312.8	269.0	11	0.20	1.00
全氟庚酸	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C7	363.0	318.9	13	0.20	1.00
全氟辛酸	Perfluorooctanoic acid	PFOA	C8	412.8	368.9	14	0.20	1.00
全氟壬酸	Perfluorononanoic acid	PFNA	C9	462.8	418.9	12	0.20	1.00
全氟癸酸	Perfluorodecanoic acid	PFDA	C10	512.9	469.0	13	0.20	1.00
全氟十一烷酸	Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	C11	562.9	519.0	13	0.20	1.00
全氟十二烷酸	Perfluorododecanoic acid	PFDoA	C12	612.8	569.1	13	0.20	1.00
全氟十四烷酸	Perfluorotetradecanoic acid	PFTA	C14	713.1	668.8	15	0.50	1.5
内标	Perfluorooctanoic acid- ¹³ C ₄	MPFOA	C8	416.8	371.9	13	— ¹⁾	—

1) 表示没有测定内标的方法检出限(MDL)和方法定量限(MQL)

止仪器的漂移, 每做 10 针实际样品就要加 1 个质量控制样(quality control, QC), 当 QC 的计算值超出预期值的±30% 时, 则需要重新做标线.

仪器的检出限按照信噪比(signal to noise, S/N) ≥3 确定, 定量限根据 S/N ≥10 或标线最低端在其实际值±30% 内的点确定, 然后根据上样量和浓缩倍数等, 计算出各种 PFCAs 的方法检出限(method detection limit, MDL) 和 方法定量限 (method quantitation limit, MQL), 见表 1.

2 结果与讨论

2.1 水样 pH 的影响

将离心后的水样用甲酸调节 pH 值至 6.0、5.0、4.0、3.0、2.0 后进行固相萃取, 并和原水(pH=7.4) 进行比较. 其中, 净化时使用 2% 甲酸溶液, 洗脱时分别使用 2 mL 甲醇和 2 mL 1% NH₄OH/CH₃OH. 不同 pH 下各种 PFCAs 的回收率见图 1.

由图 1 可知, 降低水样的 pH 值可以明显提高

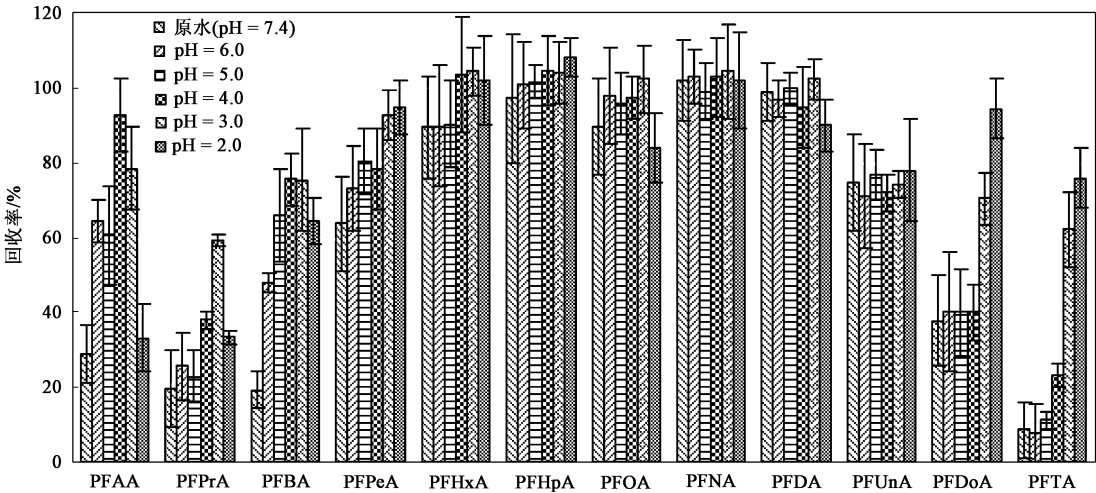


图 1 不同 pH 条件下各种 PFCAs 的回收率(n=5)
Fig. 1 Recoveries of PFCAs under different pH values

短链(< C6)和长链(> C11)PFCAs 的回收率, 并且当水样的 pH= 3.0 时, 所有 PFCAs 的回收率均接近或大于 60%. 然而, 降低水样的 pH 值虽然也可以提高

中等链长 PFCAs(C6~ C11) 的回收率, 但不明显(见图 1).

因为氟原子具有很强的吸电子特性, 氟化作用

能够明显降低羧酸的 pK_a , 所以 PFCA 属于强酸, 例如 Goss^[24] 利用 COSMO-RS 模型获得的含有 4~12 个碳 PFCA 的 pK_a 在 0.7~0.8 之间. 在水溶液中, pH 值和 pK_a 之间存在如下关系: $pH = pK_a - \lg(1/t - 1)$, 其中 t 表示解离率, 因此即便是将水样的 pH 调到 2.0, 所有 PFCA 的解离率仍然 > 94%, 即降低水样的 pH 值应该不会明显影响 WAX 柱对 PFCA 的离子交换吸附.

WAX 吸附剂中哌嗪基团的 pK_a 约为 5.5, 因此只有当水样的 pH < 3.5 时, 哌嗪基团才全部带正电荷, 阴离子交换吸附容量才能完全发挥作用; 当水样的 pH > 7.5 时, 哌嗪基团不带电, 则无阴离子交换吸附容量; 当水样的 pH 值介于 3.5~7.5 之间时, 哌嗪基团部分带正电, 即阴离子交换容量部分起作用. 由此可见, 水样的 pH 值能够明显影响 WAX 柱对 PFCA 的离子交换吸附.

对短链 PFCA($< C_6$) 而言, WAX 柱具有较强的离子交换保留能力而缺乏反相保留能力, 因此只有降低水样的 pH 值才能保证 WAX 柱的吸附, 提高回收率. 但是对超短链 PFCA(如 PFAA 和 PFPrA 等) 而言, 当持续降低水样的 pH 值时, 酸化水样的甲酸用量激增, 甲酸根开始和目标分析物竞争离子交换吸附容量, 并造成饱和, 从而导致超短链 PFCA 的穿透, 进而引起回收率的下降(见图 1).

对长链 PFCA($> C_{11}$) 而言, WAX 柱既具有离子交换保留能力又具有反相保留能力, 因此在水样 pH 值较高时, 较低的回收率应该不是缘于固相萃取率低, 而是缘于 HPLC-ESI-MS/MS 分析时共萃取杂质在 ESI 源产生的电离抑制^[17,25]. 当将水样的 pH 值降低到一定程度(< 3.0) 时, 则可以抑制某些高 pK_a 杂质(如腐殖酸^[26] 等) 的电离, 降低 WAX 柱对杂质离子的吸附. 此外, 在更低 pH 值时($pH = 2.0$), 甲酸根离子可能饱和吸附剂的离子交换容量, 从而引起杂质离子的穿透. 无论是抑制杂质离子的电离还是造成杂质离子的穿透, 在低 pH 值时均可降低共萃取杂质的含量, 在一定程度上缓解质谱分析时的电离抑制. 因此, 随着 pH 值的降低, 长链 PFCA 的回收率有所提高(见图 1). 但是当 pH 值介于 4.0~7.4 时, 降低水样 pH 值并不能明显改变长链 PFCA 的回收率. 这可能是因为在此范围内, 降低 pH 值虽然可以抑制某些杂质的电离, 但是由于抑制程度不够且变化不大, 从而不能明显提高回收率. 例如, 有研究表明, 腐殖酸的第一级和二级 pK_a 分别介于 4

~8 和 8~10 之间^[26], 所以只有当水样的 pH < 4 时, 才能更强烈的抑制腐殖酸的解离, 进而降低 WAX 柱对腐殖酸的离子交换吸附.

对于中等链长 PFCA($C_6 \sim C_{11}$) 而言, 它们和长链 PFCA 类似, 在 WAX 柱上既具有反相保留又具有离子交换保留, 在各种 pH 值下的 SPE 萃取率都较高, 同时由于 8 个碳的内标 MPFOA 和 6~11 个碳 PFCA 的碳链长度相差不大, 性质非常相似, 并且在液相洗脱时的保留时间相差也不大, 所以能够在一定程度上能够消除液质检测时 ESI 源的电离抑制^[25], 即电离抑制不会明显影响中等链长 PFCA 的回收率. 那么, 在 SPE 萃取率较高且电离抑制有所消除的情况下, 虽然降低水样的 pH 可以减少共萃取杂质, 但却不能明显提高中等链长 PFCA 的回收率.

由图 1 可知, 虽然当 pH = 2.0 时 PFDa 和 PFTA 回收率(分别为 94% 和 76%) 明显大于 pH = 3.0 时的回收率(分别为 71% 和 62%), 但是 PFAA 和 PFPrA 的回收率在 pH = 3.0 时(分别为 78% 和 59%) 却明显大于 pH = 2.0 时(均为 33%). 因此, 在综合考虑甲酸的用量等因素的基础上, 选择水样的 pH = 3.0 作为最佳值, 此时, 除 PFPrA 和 PFTA 外, 其他 PFCA 的回收率均大于 70%.

2.2 净化溶剂的影响

将离心后的水样用甲酸调节 pH 值至 3.0 后, 按照 1.2 的步骤进行 SPE, 但是在上样完成后, 分别用 4 mL 25 mmol/L 的醋酸钠/醋酸缓冲溶液($pH = 4$, NaAc/HAc) 和 4 mL 2% 甲酸溶液对 WAX 柱进行净化. 洗脱时则采用 2 mL 甲醇和 2 mL 0.1% NH_4OH/CH_3OH , 各种 PFCA 的回收率如图 2 所示.

由图 2 可知, 上样完成后, 使用 2% 甲酸净化 WAX 柱明显优于使用 NaAc/HAc. 使用 2% 甲酸净化时, 除了 PFPrA 以外(56%), 其他 PFCA 的回收率均 > 60%, 并且半数以上 PFCA 的回收率 > 80%; 但是使用 NaAc/HAc 净化时, 除了中等链长的 PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA 和 PFNA 的回收率分别为 79%、69%、82%、82% 和 71% 以外(平均值为 77%), 半数以上 PFCA 的回收率都低于 60%. 与此相对应, 当使用 2% 甲酸净化时, PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA 和 PFNA 的回收率分别为 96%、104%、112%、111% 和 119% (平均值为 108%). 同时, 由图 2 还可以看出, 使用 NaAc/HAc 净化时 PFDa 和 PFTA 的回收率甚至仅有 28% 和 32%, 而使用 2% 甲酸净化时的回收率却高达 74% 和 70%.

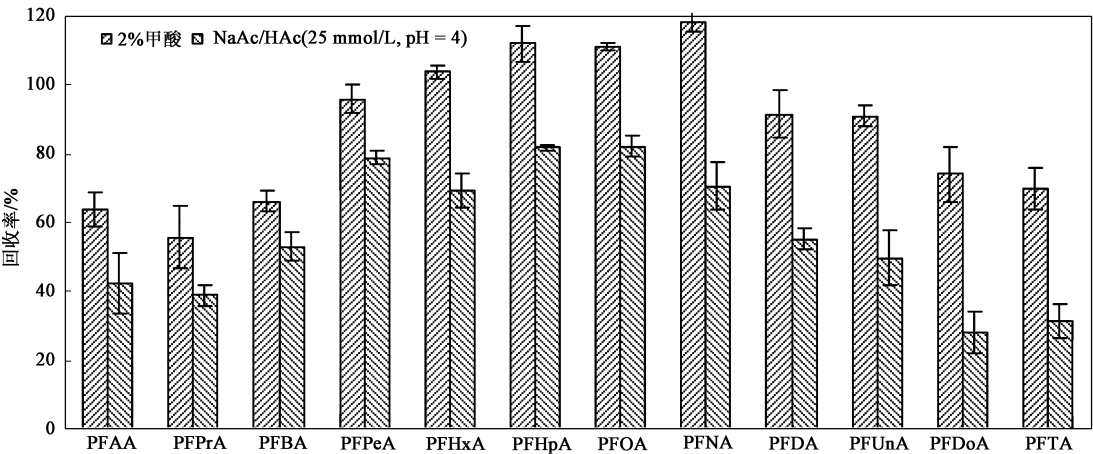


图2 不同净化溶剂对 PFCAs 回收率的影响($n = 4$)
Fig.2 Recoveries of PFCAs using different cleaning solvents

上样完成后进行净化的目的是在去除某些共萃取杂质的同时强化 WAX 柱对目标分析物 PFCAs 的吸附^[7].对 WAX 柱而言,净化溶剂的 pH 值越低,对 WAX 柱填料吸附 PFCAs 的强化程度越高.当使用 NaAc/HAc 净化时,其 pH 不仅比 2% 甲酸要高很多,而且还高于酸化水样的 pH 值($\text{pH} = 3.0$),在 pH 值较高的条件下,WAX 柱对 PFCAs 的离子交换吸附能力相对较弱,可能会致使主要靠离子交换吸附的短链 PFCAs 随着净化溶剂被部分洗脱,造成较低的回 收率.

污水中的杂质远较海水和河水复杂,若净化溶剂的 pH 值相对较高,虽然 WAX 柱填料的离子交换吸附能力相对变弱,但是对具有较高 pK_a 值的共萃取杂质(如腐殖酸等)而言,解离增强的程度可能更高,从而致使更多的杂质通过离子交换吸附在 WAX

柱上.而在进行 HPLC-ESI(-)-MS/MS 分析时,较高的共萃取杂质会对长链 PFCAs($> \text{C}_{11}$)产生强烈的电离抑制,造成较低的回 收率.因此,使用 NaAc/HAc 净化时,PFDaA 和 PFTA 的回 收率明显下降.

但是对中等链长 PFCAs($\text{C}_6 \sim \text{C}_{11}$)而言,使用 NaAc/HAc 净化时回收率较低的原因还不明确,可能是 0.1% $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 的洗脱能力不足造成的.

2.3 氢氧化铵含量的影响

将离心后的水样用甲酸调节 pH 值至 3.0 后,按照 1.2 的步骤进行 SPE,只是活化时使用的 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 浓度分别为 0.05%、0.1%、0.5%、1%、2%和 5%,并且在洗脱时使用的 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 浓度也与此相对应,此外净化时使用 2% 甲酸.不同氢氧化铵浓度下各种 PFCAs 的回 收率如图 3 所示.

由图 3 可知,洗脱时 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 浓度从

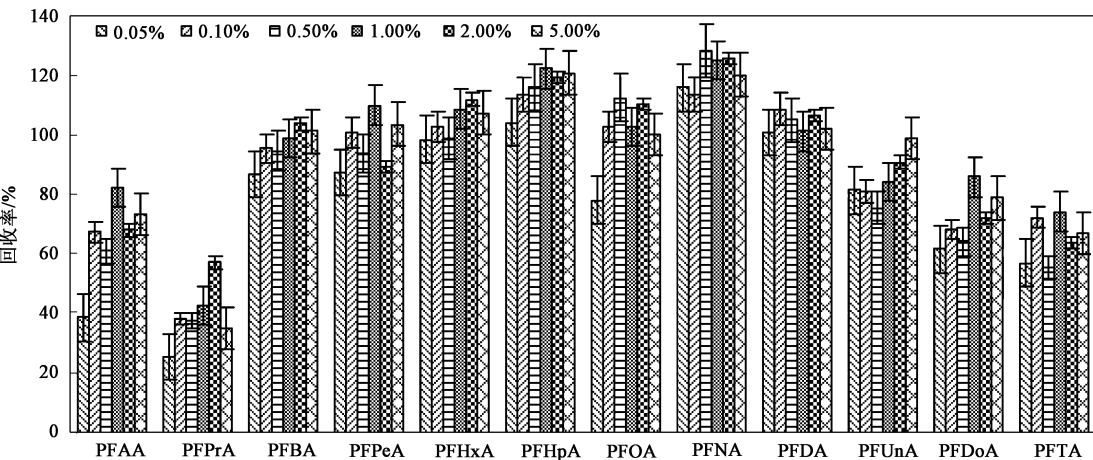


图3 洗脱用氢氧化铵甲醇浓度对 PFCAs 回收率的影响($n = 5$)

Fig.3 Recoveries of PFCAs under different concentrations of ammonium hydroxide in methanol

0.05%升高到5%时,除了在0.05%时某些PFCAs,如PFAA、PFPrA和PFOA的回收率有所下降(分别为39%、26%和78%)外,其他PFCAs的回收率没有明显变化,这和Taniyasu等^[7]的研究结果一致.但在0.05%时,由于氢氧化铵的含量太低,可能不足以中和WAX柱所带的正电荷,从而导致主要靠离子交换吸附的某些PFCAs不能被完全洗脱,形成较低的回收率.为了保证洗脱用NH₄OH/CH₃OH内含有足够的氢氧化铵并考虑进行液质分析时液相色谱柱的耐受pH值范围,选用1% NH₄OH/CH₃OH作为洗脱用浓度.

2.4 检测实际水样

为了检验方法的精密度和可行性,对上海市市政污水处理厂A和B的进水进行检测分析.将采集

自污水处理厂A和B的水样解冻并平衡至室温后,在12 000 r/min的转速下离心15 min,再用甲酸调节pH值至3.0左右备用.分别用4 mL 1% NH₄OH/CH₃OH、4 mL 甲醇和4 mL 1% 甲酸水溶液对Waters公司生产的Oasis[®] WAX柱(60 mg, 3 mL, 30 μm)进行活化,然后上样,上样量均为250 mL.上样完成后,用4 mL 2% 甲酸溶液净化后对WAX柱在真空下干燥.最后,分别用2 mL 甲醇和2 mL 1% NH₄OH/CH₃OH洗脱,并进行液质分析,则污水中各种PFCAs的典型色谱图见图4.为了检验方法的精密度和重现性,对每个样品均重复5次,以获得相对标准偏差(relative standard deviation, RSD).不同水样中各种PFCAs含量和回收率见表2.

由表2可知,通过调节水样的pH、选择合适的

表2 上海市市政污水处理厂A和B的进水中各种PFCAs的含量、回收率及其相对标准偏差(RSD)(n=5)

Table 2 Concentrations, recoveries and their relative standard deviations (RSD) of PFCAs in influent of municipal wastewater treatment plants A and B in Shanghai, China

PFCAs	处理厂A			处理厂B		
	浓度/ng L ⁻¹	回收率/%	RSD/%	浓度/ng L ⁻¹	回收率/%	RSD/%
PFAA	139±14 ¹⁾	80±7	9	489±22	76±8	11
PFPrA	115±9	69±5	8	97.5±8.4	56±4	7
PFBA	17.8±0.6	74±5	7	25.0±2.4	65±6	9
PFPeA	65.2±2.4	103±7	7	192±12	120±17	14
PFHxA	21.8±1.7	113±10	9	6.49±0.27	87±2	2
PFHpA	3.25±0.28	116±11	10	10.1±0.1	112±9	8
PFOA	743±23	116±12	11	837±26	116±5	4
PFNA	4.06±0.33	121±5	4	3.35±0.21	111±4	4
PFDA	3.33±0.17	83±2	2	2.95±0.16	69±2	3
PFUnA	2.36±0.21	73±6	8	< LOQ ²⁾	77±2	3
PFDaA	4.84±0.14	66±6	9	ND ³⁾	68±7	10
PFTA	5.42±0.27	56±4	8	ND	54±4	7

1) 平均值±标准偏差; 2) 浓度介于方法检出限和定量限之间; 3) ND表示未检出

净化溶剂及洗脱用甲醇中氢氧化铵的浓度等步骤,采用弱阴离子交换柱固相萃取+ 高效液相色谱-负电喷雾-串联质联法(weak anion exchange-solid phase extraction + high performance liquid chromatography-negative electrospray tandem mass spectrometry, WAX-SPE+ LG-ESI(-)-MS/MS)分析污水处理厂A和B中各种PFCAs时,可以将回收率分别控制在56%~121%和54%~120%的范围内,RSD分别小于11%和14%,这表明利用该方法检测污水中短长链PFCAs(C₂~C₁₄)是完全可行的.此外,在污水处理厂A和B内,含量最高的PFCAs均为PFOA(分别为

743 ng/L和837 ng/L),其次为PFAA(分别为139 ng/L和489 ng/L),见表2.

3 结论

采用WAX柱进行固相萃取时,使用甲酸调节水样的pH=3.0后,若净化溶剂和洗脱溶剂分别选用2%甲酸溶液和1% NH₄OH/CH₃OH,则可以使污水中短长链PFCAs(C₂~C₁₄)均具有较高的回收率,从而克服了反相固相萃取柱对短链PFCAs(C₂~C₅)回收低的弱点.对上海市市政污水处理厂A和B进水的分析结果表明,利用WAX-SPE+HPLC-ESI(-)-

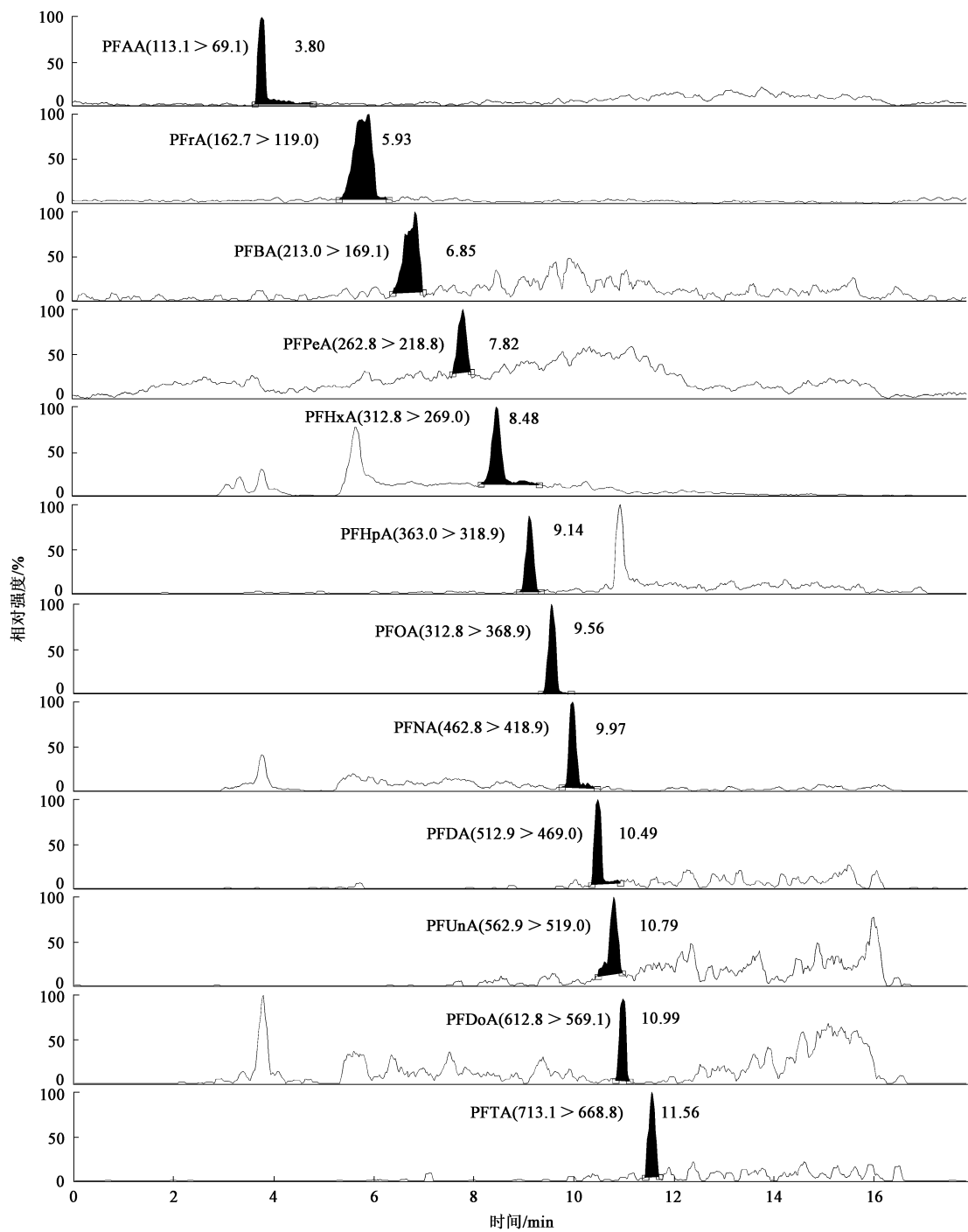


图 4 污水中各种 PFCAs 的典型色谱图 (上海市市政污水处理厂 A)

Fig. 4 Typical chromatogram for various PFCAs in sewage

MS/MS 法检测污水中短长链 PFCAs (C2~C14) 是完全可行的. 此外, 在污水处理厂 A 和 B 内含量最高的 PFCAs 均为全氟辛酸(分别为 743 ng/L 和 837 ng/L), 其次为三氟乙酸(分别为 139 ng/L 和 489 ng/L).

参考文献:

[1] Wallstén E. More environmental friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA [R]. Danish Ministry of the Environment, 2005.

[2] Schultz M M, Barofsky D F, Field J A. Fluorinated Alkyl Surfactants [J]. Environ Eng Sci, 2003, 20(5): 487-501.

[3] Houde M, Martin J W, Letcher R J, *et al.* Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(11): 3463-3473.

[4] Dai J, Li M, Jin Y, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Red Panda and Giant Panda from China [J].

- Environ Sci Technol, 2006, **40**(18): 5647-5652.
- [5] Huset C A, Chiaia A C, Barofsky D F, *et al.* Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**(17): 6369-6377.
- [6] Murakami M, Imamura E, Shinohara H, *et al.* Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan [J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**(17): 6566-6572.
- [7] Taniyasu S, Kannan K, So M K, *et al.* Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota [J]. J Chromatogr A, 2005, **1093**(1-2): 89-97.
- [8] Martin J W, Kannan K, Berger U, *et al.* Analytical Challenges Hamper Perfluoroalkyl Research [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(13): 249A-255A.
- [9] Hansen K J, Johnson H O, Eldridge J S, *et al.* Quantitative Characterization of Trace Levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(8): 1681-1685.
- [10] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(21): 5522-5528.
- [11] Moody C A, Martin J W, Kwan W C, *et al.* Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(4): 545-551.
- [12] Bossi R, Strand J, Sortkjaer O, *et al.* Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments [J]. Environ Int, 2008, **34**(4): 443-450.
- [13] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* A global survey of perfluorinated acids in oceans [J]. Mar Pollut Bull, 2005, **51**(8-12): 658-668.
- [14] Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, *et al.* A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(12): 2634-2639.
- [15] 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.
- [16] So M K, Taniyasu S, Yamashita N, *et al.* Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(15): 4056-4063.
- [17] Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(5): 1408-1414.
- [18] Boulanger B, Vargo J D, Schnoor J L, *et al.* Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(15): 5524-5530.
- [19] Loganathan B G, Sajwan K S, Sinclair E, *et al.* Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia [J]. Water Res, 2007, **41**(20): 4611-4620.
- [20] Zhao X, Li J, Shi Y, *et al.* Determination of perfluorinated compounds in wastewater and river water samples by mixed hemimicelle-based solid-phase extraction before liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry detection [J]. J Chromatogr A, 2007, **1154**(1-2): 52-59.
- [21] Wei S, Chen L Q, Taniyasu S, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in surface seawaters between Asia and Antarctica [J]. Mar Pollut Bull, 2007, **54**(11): 1813-1818.
- [22] 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.
- [23] Taniyasu S, Kannan K, Yeung L W Y, *et al.* Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18) [J]. Anal Chem Acta, 2008, **619**(2): 221-230.
- [24] Goss K U. The pK Values of PFOA and Other Highly Fluorinated Carboxylic Acids [J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**(2): 456-458.
- [25] Higgins C P, Field J A, Griddle C S, *et al.* Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(11): 3946-3956.
- [26] Du J Z, Chang Z, Zhang Z P, *et al.* Acid dissociation constants of functional groups in humic substances: I. Affinity spectrum model analysis of potentiometric data of fulvic acid and humic acids solutions from weathered coal and dark loessial soil [J]. Pedosphere, 1994, **4**(3): 201-208.