

工作简报

超高效液相色谱-串联质谱法测定印刷电路板中全氟辛烷磺酸盐

曾泳艇, 幸苑娜*, 陈泽勇, 李碧芳

(深圳市计量质量检测研究院, 深圳 518109)

摘要: 经剪碎和粉碎的印刷电路板样品用甲酸-甲醇(0.1+99.9)溶液超声提取, 所得提取液于45℃旋转蒸发至1 mL, 加水5 mL, 用稀甲酸或稀氨水调节溶液的pH值为4~5。将溶液通过Oasis WAX 固相萃取小柱净化, 用甲酸(2+98)溶液和甲醇先后清洗小柱后, 用氨水-甲醇(2+98)混合溶液洗脱, 将全部洗脱液氮吹蒸发至近干, 用流动相溶液定容为1 mL供测定。所用色谱柱为Acquity UPLC BEH C₁₈柱, 柱温30℃, 进样量为5 μL。由5 mmol·L⁻¹乙酸铵溶液及乙腈(60+40)混合溶液作为流动相, 在0.3 mL·min⁻¹流量条件下进行洗脱。质谱测定中采用ESI负电离方式, 多反应监测扫描模式。测得全氟辛烷磺酸盐质量分数在1.0~1 000 μg·kg⁻¹范围内与峰面积值呈线性关系, 测定下限(10S/N)为1.0 μg·kg⁻¹。用标准加入法测得回收率在89.0%~99.3%之间。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱; 印刷电路板; 全氟辛烷磺酸盐

中图分类号: O652.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)10-1159-03

UHPLC-MS/MS Determination of Perfluoro-octane Sulfonate in Printed Circuit Boards

ZENG Yong-ting, XING Yuan-na*, CHEN Ze-yong, LI Bi-fang

(Shenzhen Municipal Research Institute of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518109, China)

Abstract: An appropriate amount of cut and crushed printed circuit board (PCB) sample was taken and extracted with HCOOH-CH₃OH(0.1+99.9) mixture ultrasonically. The extract was evaporated to ca. 1 mL in a rotary evaporator at 45℃, 5 mL of H₂O was added and the pH value of the solution was adjusted to 4-5 with dil. formic acid and dil. aq. ammonia. The solution was then purified by passing through the Oasis WAX SPE micro column and eluting with mixture of NH₃(aq.)+CH₃OH(2+98). The eluate was blown with N₂ to near-dryness, and made up its volume to 1 mL with the mobile phase solution mentioned below. An aliquot of 5 μL of the sample was introduced for analysis. The Acquity UPLC BEH C₁₈ column with column temp. of 30℃ was used for chromatographic separation, using a mixture of 5 mmol·L⁻¹ NH₄OAc solution and acetonitrile(60+40) as mobile phase for elution (flow-rate: 0.3 mL·min⁻¹). ESI with negative ionization mode and scanning mode of MRM were used in the MS/MS analysis. Linearity range for perfluoro-octane sulfonate was found between 1.0-1 000 μg·kg⁻¹. Lower limit of determination (10S/N) was found to be 1.0 μg·kg⁻¹. Values of recovery found by standard addition method were in the range of 89.9%-99.3%.

Keywords: UHPLC-MS/MS; Printed circuit boards; Perfluoro-octane sulfonate

收稿日期: 2010-08-10

基金项目: 科技部创新方法工作资助项目(2008IM021800)

作者简介: 曾泳艇(1982-), 男, 广东汕头人, 工程师, 主要从事消费品中有害物质研究。

* 联系人

全氟辛烷磺酸盐(PFOS)是一种全氟化合物, 常以阴离子形式存在于盐、衍生物和聚合物中。PFOS具有很高的生物蓄积性, 并能通过食物链传递等途径进行长距离迁移, 目前, 已在北极发现人工

合成表面活性剂 PFOS 的存在^[1]。PFOS 还具有生物毒性,能够引起肝、神经及免疫系统中毒,严重者甚至可致癌,为此,2009 年 5 月 9 日,联合国环境规划署将 PFOS 列入《持久性有机污染物名录》,使其成为受《斯德哥尔摩公约》限制,必须在全球范围内彻底停产、停用的化合物。

PFOS 常被用于树脂和印刷电路板(PCB)等的表面活性剂,因此,测定 PCB 板中 PFOS 的含量具有重要意义。目前,测定 PFOS 的主要方法有气相色谱-质谱法(GC-MS)^[2-3]、高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)^[4-5]和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[1,6-8]等。PFOS 难挥发的特性导致用 GC-MS 对其进行检测时,要先将 PFOS 衍生生成挥发性的 PFOS 甲基酯,前处理过程繁琐,而且衍生化过程会产生有毒物质。HPLC-MS 的最大缺点就是选择性差,对于 PFOS 分析来说,基质常常比较复杂,容易出现干扰。HPLC-MS/MS 是目前文献报道中使用最多的 PFOS 检测方法,其突出优点是背景干扰少、选择性强和灵敏度高,但受 HPLC 的限制,仪器分析的时间比较长,一般在 7~8 min 以上才出峰。本工作采用超高效液相色谱-串联质谱法(UHPLC-MS/MS)对 PCB 中的 PFOS 进行检测,除了具有背景低、选择性强和灵敏度高的特点外,还具有分析快速的优势。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

UHPLC-MS/MS 联用仪;6850 液氮冷冻研磨机;Laborota 4003 旋转蒸发仪;SK 2510HP 超声萃取仪;固相萃取仪;N-Evap 112 氮吹浓缩仪;Milli Q Biocel A10 超纯水系统。

全氟辛烷磺酸钾标准溶液:称取一定量全氟辛烷磺酸钾标准品(纯度不小于 98.0%),用甲醇配成 100 mg·L⁻¹标准储备溶液,置于冰箱冷藏贮存,使用时用甲醇稀释至所需质量浓度。

甲醇、甲酸为色谱纯,其余试剂为分析纯;试验用水为超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

1.2 仪器工作条件

色谱条件:采用 Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×50 mm,1.7 μm),柱温为 30 ℃,进样量为 5 μL,流动相为 5 mmol·L⁻¹乙酸铵溶液-乙腈(60+40)混合溶液,在 0.3 mL·min⁻¹流量条件下等度洗脱 4 min。

质谱条件:采用电喷雾(ESI)离子源负电离方

式,扫描模式为多反应监测扫描,离子源温度为 110 ℃,去溶剂温度为 350 ℃,毛细管电压为 3.0 kV,去溶剂气流量为 500 L·h⁻¹,锥孔反吹气流量为 50 L·h⁻¹,其它相关参数见表 1。

表 1 PFOS 的质谱测定参数

Tab. 1 MS/MS Parameters for PFOS determination

质荷比 m/z		保留时间 /s	锥孔电压 /V	毛细管电压 /V
母离子	子离子			
499.3	99.4(定量)	0.1	40	40
499.3	80.5	0.1	40	45

1.3 试验方法

将 PCB 剪碎后,用液氮冷冻研磨机进行粉碎。称取已粉碎样品 1.000 0 g 于比色管中,加入甲酸-甲醇(0.1+99.9)溶液 10 mL,超声提取 4 h 后,将提取液转移至 50 mL 鸡心瓶中,在 45 ℃水浴中用旋转蒸发器蒸发浓缩至 1 mL,加入水 5 mL,再用甲酸-水(2+98)溶液或氨水(2+98)溶液调节 pH 值至 4~5,过依次用甲醇和水活化好的 Oasis WAX 小柱,再依次用甲酸(2+98)溶液 2 mL 和甲醇 5 mL 清洗,最后用氨水-甲醇(2+98)溶液 5 mL 洗脱,收集全部洗脱液,氮吹浓缩至近干后用流动相定容至 1 mL,混匀后过 0.20 μm 滤膜,在仪器工作条件下测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

图 1 为含 1.0 μg·kg⁻¹ PFOS 的 PCB 样品的 UHPLC-MS/MS 总离子色谱图。

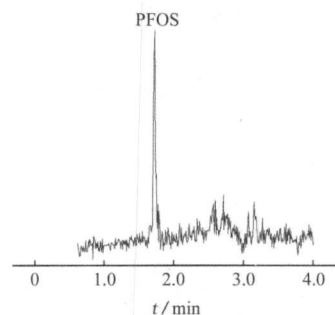


图 1 含 1.0 μg·kg⁻¹ PFOS 的 PCB 样品的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC chromatogram of PFOS in PCB with concentration of 1.0 μg·kg⁻¹

2.2 试验条件的优化

2.2.1 提取溶剂

试验考察了丙酮、乙腈、甲醇和甲酸-甲醇(0.1+99.9)溶液作提取溶剂的提取效果。结果表

明:甲醇对样品中 PFOS 的提取率高于乙腈和丙酮。将甲醇溶剂甲酸化后,对样品中 PFOS 的提取率得到显著提高。这是因为 PFOS 多以磺酸盐的形式存在,加酸使其酸化成全氟辛烷磺酸,进一步提高其溶解性。因此,试验选择甲酸-甲醇(0.1+99.9)溶液作为提取剂。

2.2.2 固相萃取柱

试验考察了 WAX、HLB 和 MAX 3 种固相萃取柱对目标分析物进行净化回收的效果。MAX 固相萃取柱的过柱程序跟 WAX 固相萃取柱的一样,HLB 固相萃取柱则在活化上样后,用甲醇(1+19)溶液 3 mL 清洗,甲醇 5 mL 洗脱,收集全部洗脱液。结果表明:WAX 固相萃取柱对 PFOS 的净化回收率最高,其次是 HLB 和 MAX 固相萃取柱。WAX 和 MAX 均属于阴离子交换柱,MAX 固相萃取柱是利用季胺的强碱性对酸性化合物进行选择性吸附萃取,WAX 固相萃取柱利用仲胺的弱碱性对酸性化合物进行选择性吸附萃取。由于 PFOS 具有强酸性,属于永久性带电分析物,与季胺基团的强作用力使其难以从 MAX 固相萃取柱上洗脱下来,导致其对 PFOS 的净化回收率差。HLB 固相萃取柱则属于亲水亲脂的通用型小柱,选择性差。因此,试验选用 WAX 固相萃取柱对 PCB 样品中的 PFOS 进行净化处理。

2.3 标准曲线和测定下限

按试验方法对 PFOS 标准溶液系列进行测定。PFOS 的质量分数在 $1.0 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内与峰面积呈线性关系,线性回归方程 $y = 62.06x + 11$,相关系数为 0.998 2。按试验方法对空白样品进行 11 次平行测定,测定下限(10S/N)为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.4 回收试验

按试验方法对 PCB 空白样品进行测定并做加标回收试验,回收试验结果见表 2。

表 2 回收试验结果($n=5$)
Tab. 2 Results of test for recovery

加入量 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收量 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
1.0	0.89	89.0	5.0
50.0	48.0	96.0	3.0
1 000.0	993.3	99.3	2.0

2.5 样品分析

按试验方法对 PCB 样品中的 PFOS 含量进行

测定,均低于本方法的测定下限。可见,各种 PFOS 限制法律法规或公约对中国企业使用 PFOS 产生了重要影响,各生产企业纷纷采取应对措施以避免产品因含有 PFOS 而被限制,大部分 PCB 生产企业在这一方面已达标。

本工作建立了用 UHPLC-MS/MS 对 PCB 中的 PFOS 进行测定的方法。通过对提取溶剂和固相萃取柱的优化,使分析方法具有较高的回收率和较好的精密度,对 PCB 中 PFOS 的测定下限达到 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] GIESY J P, KANNAN K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. Environmental Science & Technology, 2001,35:1339-1342.
- [2] JONATHAN W M, DEREK C G M, CHERYL A M, et al. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 2002, 74: 584-590.
- [3] TITTELMIER S A, PEPPER K, EDWARDS L, et al. Development and characterization of a solvent extraction-gas chromatographic/mass spectrometric method for the analysis of perfluorooctanesulfonamide compounds in solid matrices[J]. J Chromatogr A, 2005,1066:189-195.
- [4] ANNA K, BERT V B, ULF J, et al. Development of a solid-phase extraction-HPLC/single quadrupole MS method for quantification of perfluorochemicals in whole blood[J]. Anal Chem, 2005,77:864-870.
- [5] NORIMITSU S, KOUJI H, KAYOKO I, et al. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan[J]. J Occup Health, 2004,46:49-59.
- [6] KANNAN K, KOISTINEN J, BECKMEN K, et al. Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals[J]. Environmental Science & Technology, 2001,35:1593-1598.
- [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]. Journal of Chromatography A, 2005,1093: 89-97.
- [8] MOODY C A, MARTIN J W, MUIR D C G, et al. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into etobicoke creek[J]. Environmental Science & Technology, 2002,36:545-551.