

中空纤维膜萃取电喷雾电离质谱测定水中的全氟化合物

姚瑶¹ 邓洁薇² 杨运云³ 方玲¹ 周海云¹ 刘洪涛¹
王晓玮⁴ 栾天罡^{* 1,2,4}

¹(中山大学测试中心,水产品安全教育部重点实验室,广州 510275) ²(中山大学生命科学学院,广州 510275)

³(广州分析测试中心,广州 510860) ⁴(中山大学海洋学院,广州 510275)

摘 要 采用中空纤维膜(HF)做固相微萃取(SPME)材料,与常压离子化质谱(AMS)联用,分析水中全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟十一酸(PFuDA)和全氟十二酸(PFDoA) 7 种全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)。对萃取时间和萃取溶液 pH 值进行了优化,质谱在负模式下使用选择反应监测扫描(SRM),并使用同位素内标¹³C₄-PFOS 和¹³C₄-PFOA 进行定量分析。结果表明,本方法对 7 种 PFCs 均有良好的线性($R^2 > 0.99$);除了 PFHpA 外,其它 6 种 PFCs 化合物的检出限为 0.8 ~ 2.7 ng/L,定量限为 2.7 ~ 8.9 ng/L;其中 5 种 PFCs 的富集倍数超过 200 倍。实际水样中(自来水和珠江水) 7 种 PFCs 均未检出,PFCs 加标浓度在 40 和 400 ng/L 时,自来水的回收率范围分别为 88.5% ~ 108.3% 和 94.2% ~ 116.7%,珠江水的回收率范围分别为 75.0% ~ 102.6% 和 82.1% ~ 97.6%。

关键词 常压离子化质谱; 固相微萃取; 全氟化合物; 中空纤维膜

1 引 言

全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs) 作为一类在全世界范围内普遍存在的新型持久性有机污染物,逐渐成为环境领域的研究热点^[1~3]。PFCs 具有良好的疏水疏油性、稳定性以及表面活性,在化工、涂料、皮革、合成洗涤剂与生活生产关系密切的产品中广泛应用。在各种 PFCs 中,全氟羧酸盐和全氟磺酸盐的应用最为广泛,其中全氟辛烷(C₈)类产品的使用超过 80%^[2,4]。研究表明,PFCs 在生物体和环境中的最终分解物大多是全氟辛烷羧酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)^[5,6]。目前文献报道的水环境中 PFCs 的检测方法主要是 LC-MS 和 LC-MS/MS^[7],且以 LC-MS/MS 方法居多,这是因为使用多反应监测模式(MRM)对分析物进行定性与定量分析,可以提高分析灵敏度,降低分析物的检出限(LOD)。由于 PFCs 存在于液相色谱仪器系统中,如仪器管路和密封圈,这也会导致分析结果不准确。同时,若样品分析不及时,玻璃器皿也会吸附 PFCs^[8],这使水中 PFCs 的准确分析非常困难。而常压离子化质谱不需液相色谱,从而可以避免管路、密封圈等处的分析污染,其分析速度快的优势,可以提高分析的通量,缩短样品的保存时间。

水环境中的 PFCs 含量较低,一般需要富集处理之后进行检测。由于 PFCs 极性较强,萃取富集有一定难度。目前主要用固相萃取(SPE)对 PFCs 进行富集。Kärman 等^[9]使用 C₁₈ 的 SPE 柱对 13 种 PFCs 进行富集,之后用 LC-MS 检测,其检出限为 0.1 ~ 0.5 μg/L; Zhao 等^[10]以 CTAB@Al₂O₃ 混合半胶束富集 PFCs,洗脱之后用 LC-MS/MS 检测,检出限是 0.05 ~ 0.28 ng/L; 蓝芳等^[11]使用 W_{ax} 小柱富集 14 种 PFCs, LC-MS/MS 分析,检出限为 0.02 ~ 0.19 μg/L。传统的 SPE 柱对分析物进行富集需要大量的溶剂,且检出限不高;纳米颗粒在应用于 SPE 时,能够减少萃取溶剂的使用,并且提高检测灵敏度,但需经过洗脱才能进入质谱进行分析检测。相比而言,使用固相微萃取能够更简单地对水中的 PFCs 进行富集,避免使用大量溶剂。本研究发现,聚丙烯中空纤维膜(HF 膜)能够富集 PFCs,而目前尚未见使用这种材料对 PFCs 进行 SPME 富集的报道。

固相微萃取与常压离子化质谱联用是近年来兴起的高效快速的定性与定量分析方法^[10,11],比纸喷

2015-01-12 收稿; 2015-04-22 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 21307167, 41473092),教育部博士点基金(No. 20130171120038),中央高校基本科研业务费(No. 141gpy22)资助项目

* E-mail: cesltg@mail.sysu.edu.cn

雾多了微萃取富集的过程,因而可以获得更高的灵敏度。本研究选用 HF 膜直接萃取水中的 PFCs,将解吸溶剂直接滴加在施有高压的 HF 膜上,PFCs 同时解吸和离子化,进入质谱进行检测,使用 ^{13}C 标记的同位素内标,方法简单快速。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

JB-409 六联双排数显恒温磁力搅拌器(金坛市晶玻实验仪器厂),恒温 20°C ,转速均调至“H = 1”档(转速约 400 r/min)。TSQ Quantum Ultra 三重四极杆液质联用仪(美国 Thermo Fisher 公司),将原有的离子源拆除,自行搭建离子源并连接外置高压装备,如图 1 所示。

聚丙烯中空纤维膜(孔径 $0.2\ \mu\text{m}$,膜厚 $450\ \mu\text{m}$,内径 $1800\ \mu\text{m}$,德国 accurel 公司)。甲醇(色谱纯,Anpel Science 公司);全氟碳化合物:包括全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟十一酸(PFUDA)、全氟十二酸(PFDoA)以及内标 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 和 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA,纯度均为 99%(美国 Sigma Aldrich 公司);实验用水:Milli-Q($18.2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$)超纯水处理系统(美国 Millipore 公司)制备。

2.2 实验条件

质谱采用负离子下 SRM 模式扫描;电压 3500 V;离子传输管温度 300°C ;鞘气和辅气均设为 0;碰撞气(Ar 气)设为 0.2 Pa;样品载体尖端与离子传输管口距离 D 为 1 cm;样品载体高度 H 为 30 cm(此高度下样品载体尖端与离子传输管口对齐,保证离子随喷雾进入质谱)。

2.3 实验方法

在锥形瓶中加入 100 mL 含有 PFCs 的水溶液,放入剪成三角形的 HF 膜,萃取一定时间后取出,固定在自行搭建的离子源处,滴加 10 μL 含 1 $\mu\text{g/L}$ 内标物($^{13}\text{C}_4$ -PFOS 和 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA)的甲醇溶液进行解吸检测。数据通过 Thermo Xcalibur 软件处理,采用 Excel 2007(Microsoft, USA)进行相关计算、统计与处理。

3 结果与讨论

3.1 质谱 SRM 模式参数优化

选择反应监测扫描(Selective reaction monitoring, SRM)模式,是将待测样品的二级特征离子作为定量离子。这种定量方式能够很大程度上排除复杂基质对样品的干扰,背景噪音小,选择性好,灵敏度高。

PFC 化合物的典型 ESI 碎裂模式已有报道^[12-14]。全氟烷基磺酸盐的串联质谱二级裂解碎片离子一般是 $m/z\ 80(\text{SO}_3^-)$ 和 $99(\text{FSO}_3^-)$;对于全氟烷基羧酸化合物而言,其二级裂解碎片离子一般是脱羧后形成各种全氟烷基阴离子。本研究采用 1 mg/L 的 PFCs 和 MPFCs 混合标准溶液对所有目标分析物的母离子和子离子、碰撞能(CE)和透镜管补偿电压(TL)进行自动优化(见表 1)。

3.2 萃取条件选择

3.2.1 萃取时间的影响 如图 2a 所示,随着萃取时间延长,HF 膜对 PFOS 和 PFDA 的萃取量逐渐增加,50 min 时达到最大;30 min 时萃取量超过 90%;其它 5 种全氟化合物的萃取量在 30 min 时达到最大,之后随时间延长,萃取量不再增加。因此,萃取时间选定为 30 min。

3.2.2 pH 值对萃取的影响 如图 2b 所示,pH 3 ~ 7 范围内,对于 PFOS,在 pH = 5 时,萃取量达到最大;pH = 4 时,萃取量超过 75%;PFHpA 和 PFOA 的萃取量随 pH 值的降低而增加,pH = 3 时达到最大,pH = 4 时萃取量超过 90%;其它 4 种全氟化合物的萃取量均随 pH 值增大而降低,在 pH = 4 时达到最大,pH = 3 时萃取量下降。溶液 pH = 9 和 pH = 12 时,化合物出峰信号很低($<10^2$),且有些化合物不出

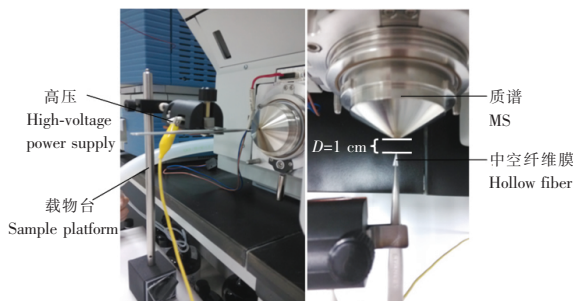


图 1 自制常压离子化质谱装置图

Fig. 1 Self-setup apparatus of atmospheric pressure ionization mass spectrometer

峰; 两个内标中, $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ 信号很低, $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 没有信号, 这可能是因为在碱性环境下 PFCs 化合物发生了酸解离(如 PFOA 的 $\text{p}K_{\text{a}} = 2.6$, 见 Sigma-Aldrich 公司数据表), 导致在质谱中检测不到 PFCs 的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰, 从而也无法获得其二级碎裂离子^[13]。因此, 本方法中萃取溶液 $\text{pH} = 4$ 。

表 1 PFCs 在 SRM 扫描模式下的优化参数

Table 1 Optimization parameters of perfluorinated compounds (PFCs) in selective reactive mode (SRM)

化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	母离子 Parent ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)	碰撞能 Collision energy (eV)	透镜补偿电压 Tube lens offset (V)
全氟庚酸 Perfluoroheptanoic acid, PFHpA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$	363	319	12	72
全氟辛酸 Perfluorooctanoic acid, PFOA	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$	413	369	12	82
全氟壬酸 Perfluorononanoic acid, PFNA	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$	463	419	13	91
全氟辛烷磺酸 Perfluorooctane sulfonate acid, PFOS	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$	499	80	48	132
全氟癸酸 Perfluorodecanoic acid, PFDA	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$	513	469	13	79
全氟十一酸 Perfluoroundecanoic acid, PFUdA	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{COOH}$	563	519	13	91
全氟十二酸 Perfluorododecanoic acid, PFDoA	$\text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{COOH}$	613	569	14	119
$^{13}\text{C}_4$ -全氟辛烷磺酸 $^{13}\text{C}_4$ -perfluorooctane sulfonate acid, $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}^*$	—	503	99	43	124
$^{13}\text{C}_4$ -全氟辛酸 $^{13}\text{C}_4$ -perfluorooctanoic acid, $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}^*$	—	417	372	13	70

注: * 标记的化合物是内标, 其中 PFOS 以 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 为内标, 其它化合物均以 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ 为内标。

Note: * labeled compound is the internal standard. $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ is the internal standard of PFOS while $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ is the internal standard of other compounds.

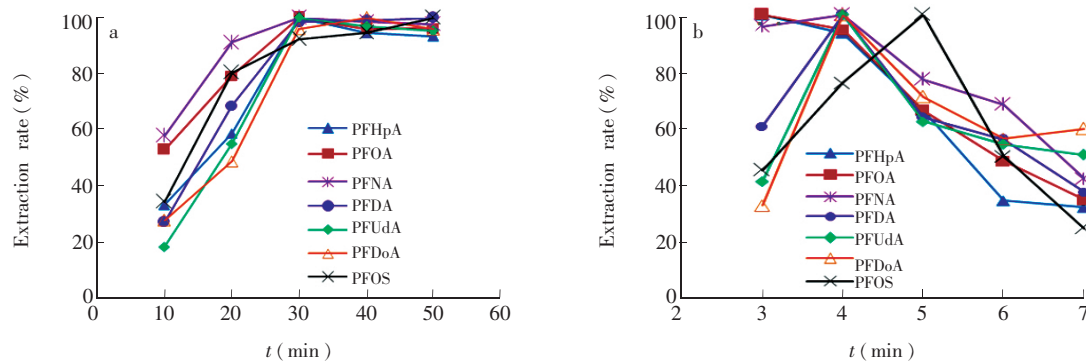


图 2 HF 膜对 PFCs 的萃取时间 (a) 和萃取 pH (b) 优化

Fig. 2 Effect of extraction time (a) and pH (b) of perfluorinated compounds (PFCs) on hollow fiber (HF) membrane

3.3 方法学考察

由表 2 可知, 7 种 PFCs 在各自的线性范围内呈现很好的线性, $R^2 > 0.99$; 与其它 6 种 PFCs 相比,

表 2 PFCs 的线性范围、最低检出限、最低定量限和稳定性参数

Table 2 Parameters of linear range, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and stability of perfluorinated compounds (PFCs)

化合物 Compounds	线性范围 Linear Range (ng/L)	线性相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 Limit of detection (LOD, ng/L)	定量限 Limit of quantitation (LOQ, ng/L)	方法重复性 Repetition of method (RSD, %)
PFHpA	50 ~ 1000	0.991	12.1	40.2	12.7
PFOA	10 ~ 1000	0.995	1.9	6.4	8.1
PFNA	5 ~ 500	0.998	0.8	2.7	11.5
PFOS	10 ~ 500	0.999	2.7	8.9	5.6
PFDA	5 ~ 500	0.998	0.8	2.7	18.5
PFUdA	10 ~ 500	0.997	2.0	6.5	18.1
PFDoA	10 ~ 500	0.997	2.4	8.9	13.4

PFHpA 的检出限和定量限偏高, 分别为 12.1 和 40.2 ng/L; 其它 6 种 PFCs 化合物的检出限均为 0.8 ~

2.7 ng/L, 定量限为 2.7 ~ 8.9 ng/L; 方法重复性较好, RSD 在 5.6% ~ 18.5% 之间。

3.4 富集倍数及回收率

富集倍数与回收率如表 3 所示, HF 膜对 PFCs 化合物的回收率为 85.5% ~ 115.0% (40 ng/L) 和 91.6% ~ 113.2% (400 ng/L), 回收率结果满意。7 种 PFCs 化合物中, HF 膜对 PFHpA 和 PFOA 的富集倍数略低(分别为 130 和 145 倍), 对其它 5 种 PFCs 的富集倍数均在 200 倍以上, 其中对 PFNA 的富集倍数最大(300 倍)。

3.5 实际样品检测

采集自来水和珠江水样品进行分析测试, 将样品用定量滤纸过滤后, 调节至 pH = 4, 取 100 mL 进行萃取测试。结果表明, 两种水样中这 7 种 PFCs 均未检出。同时分别以自来水和珠江水为基质, 加标浓度在 40 和 400 ng/L 时, 自来水和珠江水均能得到满意的回收率结果(表 4)。

结果表明, 本方法具有简单、快速、灵敏度高的特点, 适用于水中痕量 PFCs 的快速测定。

表 4 HF 膜对 PFCs 化合物的实际样品加标回收率

Table 4 Spiked recoveries of PFCs extracted by HF membranes in samples

化合物 Compound	自来水 Tap water				珠江水 Pearl River water			
	40 ng/L		400 ng/L		40 ng/L		400 ng/L	
	回收率 Recovery (%)	RSD (%, n = 3)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, n = 3)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, n = 3)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, n = 3)
PFHpA	—	—	94.2	7.3	—	—	93.0	6.5
PFOA	98.1	3.5	116.7	5.3	102.6	14.2	94.0	5.4
PFNA	107.1	3.0	109.1	4.9	87.9	10.4	85.4	9.4
PFOS	103.2	14.1	112.7	1.4	75.0	12.5	82.1	6.9
PFDA	88.5	5.2	113.6	4.0	98.9	13.1	93.7	13.9
PFUDa	99.8	2.7	100.6	7.0	79.2	10.5	97.6	2.8
PFDoA	108.3	1.5	110.0	1.9	86.2	6.9	84.9	4.3

表 3 HF 膜对 PFCs 化合物的富集倍数及回收率

Table 3 Enrichment factor and spiked recoveries of PFCs extracted by HF membranes

化合物 Compound	富集倍数 Enrichment factor	40 ng/L (n = 3)		400 ng/L (n = 3)	
		回收率 Recovery (%)	RSD (%)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
PFHpA	130	—	—	91.6	7.7
PFOA	145	97.1	3.3	101.5	3.4
PFNA	300	105.7	2.3	105.2	6.4
PFOS	200	109.8	1.9	113.2	0.8
PFDA	200	85.5	4.2	105.1	2.8
PFUDa	250	103.9	2.3	112.9	0.9
PFDoA	250	115.0	6.5	96.9	6.9

References

- Kärman A, Bavel B V, Järnberg U, Hardell L, Lindström G. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(3): 864–870
- Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, Korzeniowski S H. *Environ. Sci. Tech.*, **2006**, 40(1): 32–44
- Martinez-Moral M P, Tena M T. *Talanta*, **2013**, 109: 197–202
- So M K, Taniyasu S, Yamashita N, Giesy J P, Zheng J, Fang Z, Im S H, Lam P K. *Environ. Sci. Tech.*, **2004**, 38(15): 4056–4063
- Flores C, Ventura F, Martin-Alonso J, Caixach J. *Sci. Total Environ.*, **2013**, 461–462: 618–626
- LI Jing, ZHANG Hong, CAI Zhi-Fang, SHEN Jin-Can, YANG Bo. *Journal of Instrumental Analysis*, **2014**, 33(10): 1109–1115
李 静, 张 鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨 波. *分析测试学报*, **2014**, 33(10): 1109–1115
- Ahrens L. *J. Environ. Monit.*, **2011**, 13: 20–31
- Zhao X L, Li J D, Shi Y L, Cai Y Q, Mou S F, Jiang G B. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1154(1–2): 52–59
- LAN Fang, FENG Sha, SHEN Jin Can, WU Xiao-Ping, YUE Zhen-Feng. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(12): 1893–1898
蓝 芳, 冯 沙, 沈金灿, 吴晓萍, 岳振峰. *分析化学*, **2013**, 41(12): 1893–1898
- Deng J W, Yang Y Y, Wang X W, Luan T G. *Trends Anal. Chem.*, **2014**, 55: 55–67
- Deng J W, Yang Y Y, Fang L, Lin L, Zhou H Y, Luan T G. *Anal. Chem.*, **2014**, 86(22): 11159–11166

- 12 Guo R, Zhou Q F, Cai Y Q, Jiang G B. *Talanta*, **2008**, 75(5) : 1394 – 1399
- 13 HUANG Xiao-Lan, WU Hui-Qin, HUANG Fang, LIN Xiao-Shan, ZHU Zhi-Xin. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2007**, 35(11) : 1591 – 1595
黄晓兰, 吴惠勤, 黄芳, 林晓珊, 朱志鑫. *分析化学*, **2007**, 35(11) : 1591 – 1595
- 14 Lloyd A S, Bailey V A, Hird S J, Routledge A, Clarke D B. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2009**, 23(18) : 2923 – 2938
- 15 Dufková V, Čabala R, Ševčík V. *Chemosphere*, **2012**, 87(5) : 463 – 469

Determination of Perfluorinated Compounds in Water by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Combined with Hollow Fiber Membrane Extraction

YAO Yao¹, DENG Jie-Wei², YANG Yun-Yun³, FANG Ling¹, ZHOU Hai-Yun¹, Liu Hong-Tao¹,
WANG Xiao-Wei⁴, LUAN Tian-Gang^{* 1,2,4}

¹(Instrumental Analysis & Research Center, Key Laboratory of Aquatic Product Safety of Ministry of Education,
Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

²(School of Life Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

³(China National Analytical Center Guangzhou, Guangzhou 510860, China)

⁴(School of Marine Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract In this study, hollow fiber membrane extraction combined with ambient ionization mass spectrometry (AMS) was developed for the simultaneous determination of 7 perfluorinated compounds (PFCs) in aqueous solution, including perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonate acid (PFOS), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUdA), and perfluorododecanoic acid (PFDoA). PFCs were detected in negative ion mode using selective reaction monitoring (SRM) mode. The extraction time and the pH value of extraction solution were optimized. ¹³C₄-PFOS and ¹³C₄-PFOA were used as internal standards for quantitative analysis. The method showed good linearity with correlation coefficient values (r^2) greater than 0.991 for the seven target PFCs. With the exception of PFHpA, the limit of detection (LOD) for other six PFCs was within ranges from 0.8 to 2.7 ng/L while the limit of quantitative (LOQ) was from 2.7 ng/L to 8.9 ng/L. The enrichment factor of five PFCs was more than two hundred. The developed method was applied to detect the seven PFCs in tap water and Pearl River water, and they were all not detected. The recoveries were within the ranges of 88.5% – 108.3% and 94.2% – 116.7% when 40 ng/L and 400 ng/L PFCs were spiked into tap water, respectively. In terms of the Pearl River water, the recoveries were within the ranges of 75.0% – 102.6% and 81.2% – 97.6% when 40 ng/L and 400 ng/L PFCs were spiked, respectively.

Keywords Ambient ionization mass spectrometry; Solid phase microextraction; Perfluorinated compounds; Hollow fiber membrane

(Received 12 January 2015; accepted 22 April 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21307167, 41473092), the Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (No. 20130171120038), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 141gpy22)