

不粘锅涂层中全氟辛酸及其盐的快速溶剂 萃取-气相色谱-质谱法测定

白桦, 郝楠, 崔艳妮, 周新, 蔡天培, 张青, 王超, 王军兵

(中国检验检疫科学研究院, 北京 100025)

摘要 建立了不粘锅涂层中全氟辛酸(PFOA)及其盐残留量的气相色谱-负离子化学电离质谱(GC/NCI-MS)测定方法。样品经快速溶剂萃取仪提取及衍生化处理后进行 GC/NCI-MS 测定。PFOA 的定量检测限为 $5\text{ }\mu\text{g/kg}$ 4 个添加水平的平均回收率为 90.9% ~ 96.2%, 相对标准偏差为 1.37% ~ 6.37%。该方法提取时间短, 提取效率高, 衍生化步骤简单, 杂质干扰小, 灵敏度高, 适用性强。

关键词 气相色谱/质谱法 快速溶剂萃取 全氟辛酸及其盐 不粘锅涂层

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-8713(2007)02-0276-04 栏目类别 研究论文

Determination of Perfluorooctanoic Acid and Its Salts in the Coating Layer of Nonstick Pan by Gas Chromatography/Mass Spectrometry Coupled with Accelerated Solvent Extractor

BAI Hua, HAO Nan, CUI Yanni, ZHOU Xin, CAI Tianpei,

ZHANG Qing, WANG Chao, WANG Junbing

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China)

Abstract : A sensitive, accurate and reproducible analytical method was developed and validated to quantify perfluorooctanoic acid (PFOA) and its salts in the coating layer of nonstick pan. Scraped samples of 0.5 gram were directly extracted with acetonitrile using an accelerated solvent extractor at $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10.3 MPa for 20 min. After rotary evaporation concentration, the PFOA was derivatized with acetyl chloride and methanol at $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 60 min in an air-tight container. An HP-1 MS capillary column ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.33\text{ }\mu\text{m}$) was used for the separation of the analyte. The procedure for the analysis of PFOA was based on gas chromatography interfaced to negative chemical ion mass spectrometry, operated in selected ion monitoring mode. Selected ions of m/z 312, 350, 378, 408, 428 were chosen for quantitation. The assay was linear over the range of 0 – 1 000 $\mu\text{g/L}$, and the detection limit of PFOA was $5\text{ }\mu\text{g/kg}$. The precision and recovery were assessed on four different concentrations (5, 20, 100, 500 $\mu\text{g/kg}$). The recoveries were in the range of 90.9% – 96.2% and the relative standard deviations were 1.37% – 6.37%. The procedure was applied to monitoring PFOA in the coating layer of nonstick pan from supermarket and no positive result was found.

Key words : gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) ; accelerated solvent extraction (ASE) ; perfluorooctanoic acid and its salts ; coating layer of nonstick pan

全氟辛酸(PFOA)及其盐是制造特富龙等品牌不粘材料过程中的一种基本加工助剂。由于它优异的耐热、耐低温、自润滑性及化学稳定性等,在用于制造第一枚原子弹的美国曼哈顿工程上起了非常重要的作用。随后被应用在航天、电子、化学和消防等领域^[1],直到后来被用于制作不粘炊具时,大众才

普遍了解其性能,对它的需求因此变得十分旺盛。PFOA 还被广泛用于防水透气材料(如防水衣物)、皮革、汽车部件及微波炉爆玉米花袋等。PFOA 具有较强的化学稳定性和惰性,难以在环境中降解,在环境中具有积累性和持久性。有研究表明,许多氟代有机物对人体健康有害。PFOA 可通过摄取、吸

入、皮肤接触等而被人体吸收^[2-4],导致人体中过氧化物酶体繁殖^[5],影响能量传递、破坏细胞膜等,从而诱发癌症、肝肿大等疾病。

国内外文献报道 PFOA 的测定方法主要采用气相色谱法^[6,7]、气相色谱/质谱法(GC/MS)^[8]、液相色谱法^[9,10]和液相色谱/质谱法^[11]。气相色谱法和液相色谱法所用仪器简单,容易普及,主要适合于生物样品和水样的监测;液相色谱/质谱法灵敏度高,不需要衍生化,是一种理想的测定 PFOA 的方法,主要应用于毒理学研究中组分的测定和确认,但仪器昂贵,推广困难;气相色谱/质谱法不但具有组分确认的特性,而且仪器比较普遍,虽然需要进行衍生化,但不失为一种较好的选择。另外,文献方法涉及的样品基质主要集中在老鼠组织、人体血液和消防活动附近的地下水等。本文针对不粘锅涂层的特殊性,采用快速溶剂萃取法在高温高压下提取 PFOA,用乙酰氯和甲醇酯化,建立了气相色谱-负离子化学电离质谱(GC/NCI-MS)测定不粘锅涂层中 PFOA 的方法。方法灵敏度高,分析周期短,适用范围宽,为监测部门和生产企业提供了一种新的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 5973N 气相色谱/质谱仪,配有负离子化学电离源和自动进样器;快速溶剂萃取仪(ASE-300,美国戴安公司)。全氟辛酸和全氟辛酸铵标准品(日本东京化成工业株式会社);甲醇、正己烷(农残级,瑞士 Fluka 公司),乙酰氯(优级纯),其他试剂均为国产分析纯。

标准储备溶液的制备 准确称取适量全氟辛酸和全氟辛酸铵标准品(精确至 0.1 mg),用乙腈溶解、定容,混匀,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,置于冰箱内冷藏保存。

衍生化试剂的制备 将乙酰氯和无水甲醇按 1:20 的体积比配制成衍生化试剂(乙酰氯和无水甲醇反应激烈,乙酰氯需逐滴加入),置于冰箱内冷藏保存。

1.2 分析条件

色谱条件 HP-1 MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm,0.33 μm) 柱温升温程序:初始温度 40 ℃,保持 10 min,以 10 ℃/min 的速率升至 260 ℃,保持 5 min;进样口温度 280 ℃;载气为氦气,流速 1.0 mL/min;分流进样方式,分流比 2:1,进样量 1.0 μL。

质谱条件 负离子化学电离源,离子室温度 150

℃ 接口温度 280 ℃;电离能量 70 eV;采用选择离子监控模式(SIM)检测;监测离子: m/z 312,350,378,408,428。

1.3 样品制备

将不粘锅涂层刮下,称取 0.5 g(精确至 1 mg),用 34 mL 乙腈在 175 ℃、10.3 MPa 下用快速溶剂萃取仪萃取 10 min,重复 2 次。萃取液凉至室温,经旋转蒸发浓缩后转移至顶空进样瓶中,用氮气吹至约 1 mL。向装有样品的顶空瓶中加入 2 mL 衍生化试剂,密封后置于 65 ℃ 水浴中衍生化 60 min,冷却,用正己烷提取、定容,备 GC/MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 提取方式的选择

不粘炊具的制作过程是将千分之几的 PFOA 加入到涂料中制成不粘涂料,将其喷涂到炊具表面,再在 400 ℃ 以上温度下处理。残留的 PFOA 包裹在涂层中。由于涂层的可溶性差,采用超声和振荡提取的方法很难将其提取完全;传统的索氏提取法尽管可以提取完全,但提取溶剂用量大,提取时间长。另外,不粘锅一般在较高温度下使用,传统的索氏提取温度只在溶剂的沸点温度,无法模拟不粘锅煮饭和做菜的实际情况,而快速溶剂萃取(ASE)则可以做到这一点。本方法采用快速溶剂萃取的方法,在 175 ℃、10.3 MPa 下萃取 20 min,提取时间短,提取完全。

2.2 衍生化试剂的选择

全氟辛酸和全氟辛酸铵的气相色谱响应低,不能直接测定,需酯化。对常用的酯化试剂双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)-三甲基氯硅烷(TMCS)(质量比为 99:1)的衍生化条件进行优化,分别改变衍生化温度及时间、衍生化试剂用量,但衍生化效率均很低。参考文献[6],采用乙酰氯和大量的甲醇反应形成的酸性体系,在酸性介质中甲醇和 PFOA 进行酯化反应,酯化效率较高,回收率在 90% 以上。

2.3 衍生化容器的选择

由于衍生化反应比较激烈,反应容器对衍生化效率有很大的影响。全氟辛酸及其盐的衍生化反应是在 65 ℃ 的水浴中进行,若不在密闭容器中进行反应,产物的回收率不稳定,严重影响测定的准确度。通过试验选用顶空瓶作为反应容器。

2.4 衍生化时间的选择

在 2 mL 500 μg/L PFOA 中加入 2 mL 衍生化试剂,密封后置于 65 ℃ 水浴中分别衍生化 30,40,60,75,90 min,冷却后用 2 mL 正己烷提取、定容,进

行 GC/MS 测定,衍生化反应时间与衍生化效率的关系见图 1。从图 1 中可以看出,衍生化反应时间为 60 ~ 90 min 时,反应时间对衍生化产物的生成量影响不大,故最终选择衍生化反应时间为 60 min。

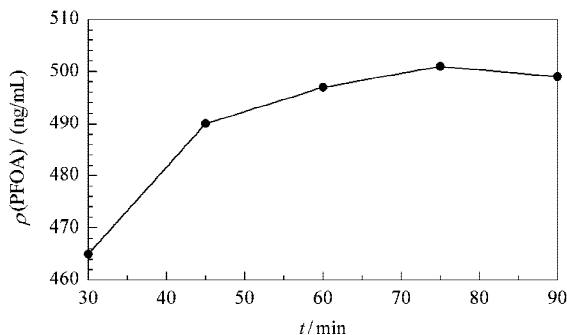


图 1 衍生化时间对 PFOA 衍生化效率的影响
Fig. 1 Effect of reaction time on the derivatization efficiency of PFOA

2.5 衍生化试剂用量的选择

在 2 mL 500 μg/L PFOA 中分别加入 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL 的衍生化试剂,密封后置于 65 °C 水浴中衍生化 60 min,冷却后用 2 mL 正己烷提取、定容,进行 GC/MS 测定,衍生化试剂用量与衍生化效率的关系见图 2。从图 2 中可以看出,衍生化试剂用量为 1.0 ~ 2.0 mL 时,对衍生化反应效率影响不大,但为了保证衍生化反应进行完全且重复性好,选择衍生化试剂用量为 2.0 mL。

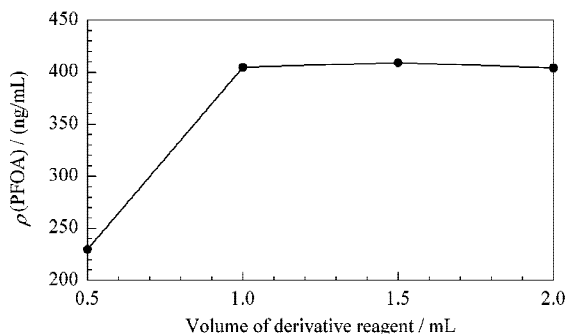


图 2 衍生化试剂用量对 PFOA 衍生化效率的影响
Fig. 2 Effect of volume of reagent on derivatization efficiency of PFOA

2.6 质谱特征碎片

样品分子中含有电负性原子时负离子化学电离源的质谱才有响应。PFOA 中含有电负性较强的氟原子,所以用负离子化学电离源测定的灵敏度高,而样品基质对负离子化学电离源的响应很低,干扰小,故可以得到良好的色谱峰形。图 3 给出了在该方法下不粘锅涂层中 PFOA 衍生物的总离子流色谱图。不同负离子化学电离源由于离子源和四极杆的温度不同,得到的质谱图也各不相同。较高的离子源温度可以得到更多的碎片离子;较低的离子源和四极

杆温度得到的质谱图碎片离子较少,所得到的分子离子和碎片离子的丰度较大。利用这些丰度较高的离子进行选择离子扫描,有利于提高方法的检测限。图 4 为 PFOA 衍生物在负离子化学电离模式下的质谱图及其分子结构。本方法中选择 5 个特征离子 (m/z 428, 408, 378, 350, 312) 作为定量离子。

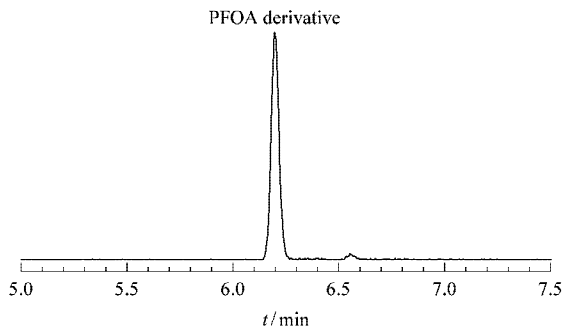


图 3 PFOA 衍生物的 GC/MS 总离子流色谱图
Fig. 3 Total ion current chromatogram of PFOA derivative by GC/MS

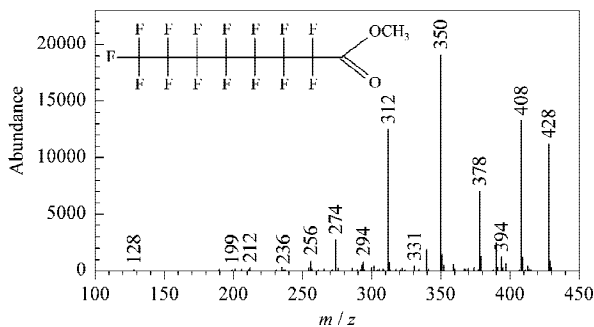


图 4 PFOA 衍生物的质谱图
Fig. 4 Mass spectrum of PFOA derivative

2.7 线性方程、线性范围及检出限

配制质量浓度为 0, 5, 20, 100, 200, 500, 800, 1 000 μg/L 的 PFOA 标准溶液,以仪器响应峰面积 (Y) 对质量浓度 (X , mg/L) 作图,得到的回归方程为 $Y = 9.2X + 8.8$,相关系数为 0.999,线性范围为 0 ~ 1 000 μg/L。以 $S/N = 10$ 计,方法的定量检测限为 5 μg/kg。

2.8 回收率和精密度

取经测定不含 PFOA 的不粘锅样品进行 4 个添加水平的回收率试验,每个添加水平样品测定 6 次。在 5 μg/kg 添加水平下,PFOA 的回收率为 86% ~ 106% (平均为 90.9%,相对标准偏差 (RSD) 为 1.96%) ;20 μg/kg 的添加水平下,PFOA 的回收率为 91% ~ 103% (平均为 96.1%,RSD 为 5.56%) ;100 μg/kg 的添加水平下,PFOA 的回收率为 90.0% ~ 94.0% (平均为 92.3%,RSD 为 1.37%) ;500 μg/kg 的添加水平下,PFOA 的回收率为 90.0% ~ 101%

(平均为 96.2%,RSD 为 6.37%)。

2.9 实际样品的测定

采用建立的 GC/MS 方法对从市场上购买的不同品牌和规格的不粘锅进行测定,未发现 PFOA 超过检测限的样品。典型的不粘锅样品添加 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 PFOA 的 GC/MS 总离子流色谱图见图 5。

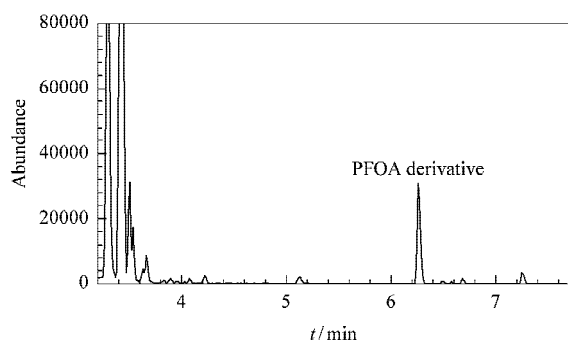


图 5 不粘锅样品中添加 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PFOA 的 GC/MS 总离子流色谱图

Fig. 5 Total ion current chromatogram of a nonstick pan sample spiked with PFOA of 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$

参考文献:

- [1] Key B D, Howell R D, Criddle C S. Environ Sci Technol, 1997, 31 : 2 445
- [2] Griffith F D, Long J E. Am Ind Hyg Assoc, 1980, 41 : 576
- [3] Kennedy G L Jr. Toxicol Appl Pharmacol, 1985, 81 : 348
- [4] Kennedy G L Jr, Hall G T, Brittelli M R, Barnes J R, Chen H C. Food Chem Toxicol, 1986, 24 : 1 325
- [5] Berthiaume J, Wallace K B. Toxicol Lett, 2002, 129 : 23
- [6] Yang Y L, Wang H, Rui Z R, Pan X H. Chinese Journal of Chromatography (杨玉林, 王宏, 芮振荣, 潘希和. 色谱), 2002, 20 (1) : 66
- [7] Kudo N, Bandai N, Kawashima Y. Toxicol Lett, 1998, 99 : 183
- [8] Moody A C, Field J A. Environ Sci Technol, 1999, 33 : 2 800
- [9] Ohya T, Kudo N, Suzuki E, Kawashima Y. J Chromatogr B, 1998, 720 : 1
- [10] Hu L J, Dong X D, Zhou Q. Sichuan Environment (胡丽娟, 董晓丹, 周琪. 四川环境), 2005, 24 (1) : 38
- [11] Sottani C, Minoia C. Rapid Commun Mass Sp, 2002, 16 : 650

关于召开‘第四届全国微全分析系统学术会议’的通知 (第一轮通知)

第四届全国微全分析系统学术会议(μ -TAS 2007)将于 2007 年 6 月 23-25 日在大连举行。本届会议由中国化学会、国家自然科学基金委员会化学部主办,中国科学院大连化学物理研究所承办,大连理工大学协办。林炳承教授为会议主席。会议正在全国范围内征稿。

一、征文内容

微纳流控理论、微纳流体系统、微纳分析与合成系统、微纳材料及表面、微纳加工技术、微系统集成技术、微系统接口技术、微系统控制、检测技术等及其在化学、生命科学中的应用。

请将稿件于 2007 年 4 月 30 日之前 Email 到 shiw@dicp.ac.cn。

二、会议秘书处

联系人 时蔚 Tel/Fax :(0411)84379059 E-mail :shiw@dicp.ac.cn

会议欢迎国内外相关公司、厂商到会介绍和展出产品。

会议信息详情请见网址 <http://www.biochem.dicp.ac.cn/uTAS.html>

特别告示:

2007 年 6 月 21-22 日,在同一会议地点,将举办“大连化物所芯片实验室学术论坛”(DICP Symposium on Lab on Chip)。届时,将邀请世界各地近二十余名著名学者分别就 μ -TAS、Bio-MEMS 和 Microarray 等领域的前沿议题作报告。论坛将对 μ -TAS 2007 会议代表全程开放。