气相色谱-质谱联用测定水和沉积物中 挥发性多聚氟烷基化合物^{*}

罗建波 卢 媛 李法松 孙红文**

(环境污染过程与基准教育部重点实验室,南开大学环境科学与工程学院,天津,300071)

摘 要 建立了 GC-MS 测定 7 种挥发性多聚氟烷基化合物的方法. 目标化合物包括: 6:2 与 8:2 的氟调醇 (FTOH)、全氟辛烷磺酰胺、N 甲基或乙基取代的全氟辛烷磺酰胺、以及 N 甲基或乙基取代的全氟辛烷磺酰胺 基乙醇. 这些化合物采用气相色谱分离,正化学电离源质谱检测. 采用 7:2 sFTOH 做内标校正进样体积和仪器 响应差. 在所采用的色谱柱以及优化的 GC-MS 条件下,可有效分离目标化合物. 目标化合物仪器检测限 (S/N = 3)为0.20—2.20 μ g•L⁻¹; 定量限(S/N = 10)为0.72—7.44 μ g•L⁻¹,标准曲线线性相关系数 r^2 在 0.991—0.997之间,测定10 μ g•L⁻¹混标相对标准偏差在 3.14%—11.4%之间. 水样和沉积物样品采用乙酸 乙酯萃取,Envi-Carbon 石墨碳净化. 添加同位素取代的 8:2 FTOH 和 N-乙基-d₅-全氟辛烷磺酰胺基乙醇做替 代内标 测定水和沉积物中的回收率. 沉积物中目标化合物的回收率在 69.9%—135.8%之间,污水处理厂出 水回收率在 64.3%—98.4%之间. 方法检测限与定量限分别为,400 mL 水样: 0.25—2.75 ng•L⁻¹,0.9— 9.3 ng•L⁻¹; 1 g 泥样: 0.10—1.10 ng•g⁻¹,0.36—3.72 ng•g⁻¹.

关键词 多聚氟烷基化合物,气相色谱-质谱联用,分析方法,前处理方法.

全氟烷基磺酸(perfuorinated alkyl sulfonic acids, PFSAs) 和全氟烷基羧酸化合物(perfuorinated alkyl carbonxylic acids, PFCAs) 因其在环境中的广泛分布、持久性及毒性受到广泛关注. 其中具有 8 个碳的全氟烷基磺酸和全氟辛酸是环境样品中被优先检测的全氟取代化合物,而且具有较强的生物累积性,在人体样品中也被广泛检出,因此倍受关注. 2009 年全氟辛烷基磺酸被斯德哥尔摩公约列为新增的全球控制持久性有机污染物,而全氟辛酸在很多国家也被列为优先控制污染物,被禁止或限制使用. 氟调醇类化合物、全氟磺酰胺和全氟磺酰胺醇类物质具有疏水疏油性,广泛应用于纺织、地毯、家具、皮革、纸张的表面活性处理,添加到灭火剂中,用作杀虫剂或作为合成其它含氟有机物的中间体^[1-3]. 氟调醇被认为是 PFCAs 及 PFSAs 的前驱物质^[4-6],在一定环境条件下可降解为 PFCAs 及 PFSAs. 因此,对这些前驱物质的监测对评估 PFSAs 和 PFCAs 在环境中的来源非常重要.

前驱物质的性质与广受关注的 PFSAs 和 PFCAs 的性质具有很大差异 往往具有较低的极性和较大 的挥发性 不能用测定 PFSAs 和 PFCAs 的方法(HPLC-MS/MS) 同时测定,目前在世界范围内仅有少量 文献报道了这类物质在空气中浓度的检测方法,如 Martin 等采用 GC/CI-MS,DB-WAX 色谱柱分析了多 伦多空气样品中4:2—10:2 氟调醇、N 甲基全氟辛烷磺酰胺基乙醇(N-MeFOSE)、N 乙基全氟辛烷磺酰 胺基乙醇(N-EtFOSE)、N 乙基全氟辛烷磺酰胺(N-EtFOSA)、全氟辛烷磺酰胺(PFOSA)(全称见表 1)的 浓度. 空气样品用聚氨酯-XAD-2-聚氨酯构成的采样器收集,用乙酸乙酯提取,过硫酸盐柱净化,氮吹浓 缩^[4]. Dreyer 等建立了分析 4:2—12:2 FTOH、6:2—10:2 氟调丙烯酸酯(fluorotelomer acrylate)、PFOSA 及 PFOSE 类物质的方法,目标物质用 Supelcowar10 分离,分离效果较好,但是回收率较低^[7]. Sayoko Oono 等采用 GC/EI-MS 方法调查了日本 Keihan 地区空气中 6:2—10:2 氟调醇的浓度,浓度范围在 22—447 pg·m⁻³之间^[8]. 但是,这类物质在水及沉积物基质中的前处理和检测方法,目前还未见报道^[9].

本文利用气相色谱-正化学电离源质谱 (GC/PCI-MS) 建立了这类挥发性多氟取代物质的检测方法,以乙酸乙酯为溶剂超声提取,Envi-Carb 净化,氮吹浓缩定容建立了目标物质的前处理方法,测定了7 种物质在水及沉积物中的回收率 检测了多聚氟化物在海河河水及沉积物、雪沉降中的浓度水平.

²⁰¹⁰年8月16日收稿.

^{*} 国家自然科学基金 (20877043);科技部国际交流项目 (2009DFA92390)资助.

^{**}通讯联系人, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 5975GC-7890MS(美国安捷伦公司),超声波清洗机(昆山超声仪器有限公司),干式氮 吹仪(天津艾维欧科技发展有限公司).

试剂:乙酸乙酯用作提取用溶剂(色谱纯,天津康科德科技有限公司),所用标准样品存于有机溶剂中(甲醇或壬烷),浓度不确定度在 ± 5%(参考标准品,Wellington-Laboratories, Canada),净化用 Supelclean Envi-Carb(Sigma-Aldrich, USA),目标化合物及其标准品信息见表 1.

表1 多聚氟烷基化合物标准样品信息

Table 1 Information of standards of polyfluorinated alkyl substances							
标样简称	中文名称	结构式	溶剂与溶液浓度 /(µg•mL ⁻¹)				
6:2 FTOH	2-全氟己烷-乙醇 (6:2 氟调醇)	CF ₃ (CF ₂ CF ₂) ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH	甲醇溶液 50 ± 2.5				
8:2 FTOH	2-全氟辛基-乙醇 (8:2 氟调醇)	CF_3 (CF_2CF_2) $_3CF_2CH_2CH_2OH$	甲醇溶液 50 ± 2.5				
N-MeFOSA	N-甲基全氟辛烷磺酰胺	CF ₃ (CF ₂ CF ₂) ₃ CF ₂ SO ₂ NHCH ₃	壬烷溶液 50 ± 2.5				
N-EtFOSA	N-乙基全氟辛烷磺酰胺	CF_3 (CF_2CF_2) $_3CF_2SO_2NHCH_2CH_3$	壬烷溶液 50 ± 2.5				
N-MeFOSE	N-甲基全氟辛烷磺酰胺基乙醇	$CF_3(CF_2CF_2)_3CF_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	壬烷溶液 50 ± 2.5				
N-EtFOSE	N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙醇	$\rm CF_3$ ($\rm CF_2CF_2)$ $_3\rm CF_2SO_2N$ ($\rm CH_2CH_3)$ $\rm CH_2CH_2OH$	壬烷溶液 50 ± 2.5				
PFOSA	全氟辛烷磺酰胺	$CF_3(CF_2CF_2)_3CF_2SO_2NH_2$	壬烷溶液 50 ± 2.5				
$7:2 \text{ sFTOH}^*$	1-全氟庚烷-乙醇	CF ₃ (CF ₂ CF ₂) ₃ CHOHCH ₃	甲醇溶液 50 ± 2.5				
M-8:2 FTOH**	2-全氟辛基-[1,1-2H2]-[1,2-13C2]-乙醇	CF ₃ (CF ₂ CF ₂) ₃ CF ₂ ¹³ CH ₂ ¹³ CD ₂ OH	甲醇溶液 50 ± 2.5 ¹³ C ₂ >99% , ² H ₂ >98%				
M-N-EtFOSA * *	N-乙基-d5-全氟辛烷磺酰胺基乙醇	CF ₃ (CF ₂ CF ₂) ₃ CF ₂ SO ₂ NHCD ₂ CD ₃	壬烷溶液50 ± 2.5 ¹³ C ₂ >99% , ² H ₂ >98%				

* 内标用作校正进样体积和仪器响应差别; * * 替代内标用作校正样品预处理过程中的污染或损失.

1.2 样品采集及前处理过程

经过前期实验,确定了乙酸乙酯作为萃取剂,Envi-Carb 作为净化剂的前处理方法.石墨化碳是将炭黑在高温下煅烧生成一种具有均匀石墨化表面的规则多面体,广泛应用于农残分析中动植物有机提取液的净化.多氟取代化合物中的电子被高电负性的氟原子所束缚,不与石墨化碳进行反应;而基质中大多数带有一定芳香度的化合物能够与石墨化碳牢固地结合,从而达到有效的净化效果.Envi-Carb 去除全氟烷基磺酸和全氟烷基羧酸基质效应已经有应用^[10-11],但是处理挥发性多聚氟化物还属首次.

回收率实验沉积物样品取自大沽排污河中心桥, - 20 °C 保存, 样品先冷冻干燥, 取 1 g 沉积物样品 至 15 mL 聚丙烯离心管,用移液枪加入 150 μ L、100 μ g•L⁻¹含9 种物质的混标溶液. 加入 4 mL 乙酸乙 酯, Vortex 振荡 5 min, 超声提取 30 min, 离心, 取上层清液,连续提取 3 次. 合并提取液,净化,加入 100 mg Envi-Carb 振荡 5 min,离心后得到上清液,氮吹定容至 0.5 mL. 为了考察 3 次提取是否充分,对 沉积物进行了第四次提取,方法同上,将第四次提取液与前 3 次合并后进样. 取 200 μ L 加入 10 μ g•L⁻¹ 7:2 sFTOH 内标后 9 mm 棕色螺纹口自动进样.

回收率实验水样品来自于天津市某污水处理厂出水,取 400 mL 水样于分液漏斗,加入 150 μL、 100 μg•L⁻¹含9种物质的混合标样,加入 30 mL 乙酸乙酯,振摇 10 min,静止分层,取上层清液,重复 2 次,70 ℃旋蒸至5 mL 左右,氮吹至0.5 mL,取 200 μL 加入内插管,添加 10 μg•L⁻¹7: 2 sFTOH 内标后进 样.

环境沉积物和水样品采于天津海河大桥及海河大桥下游 2 km 处 ,每个点平行采样 2 个. 样品保存 在 $-20 \ ^{\circ}$ 条件下 ,不超过 72 h. 雪样采于 2010 年 12 月 25 日南开大学校园内 ,冷冻 $-20 \ ^{\circ}$ 保存 ,不超 过 48 h. 添加 150 μ L、100 μ g·L⁻¹的 M-8:2 FTOH ,M-N-EtFOSA 替代内标后 ,样品处理过程同上.

1.3 气相色谱-质谱条件

气相条件: 气相色谱分离柱为 30 m DB-WAX(内径 0.25 mm、膜厚 250 μm) 采用脉冲不分流进样,

进样量 1 μL 进样口温度为 200 ℃,进样口初始压力为 40 psi,1 min 后回到 9.4 psi,载气为 He,流速 1.1 mL•min⁻¹ 反应气为 CH₄,连接线温度 230 ℃ 离子源温度 210 ℃.采用升温程序:60 ℃保持 1 min, 以 5 ℃•min⁻¹升温到 75 ℃ 再以 20 ℃•min⁻¹升温到 220 ℃,保持 4.75 min.

质谱条件: 先采用 SCAN 模式扫描选择子离子碎片,用 SIM-PCI 模式定量检测,离子选择检测分为 5 组(图1).由于目标物质性质比较相近,有的物质不能达到基线分离,因此有时只能一个窗口同时检 测2 种或3 种化合物的碎片.

1.4 质量控制

为保证方法的可靠性 标准物质溶液存储于 - 20 ℃冰箱中 浓度梯度标准溶液在分析前现配. 沉积 物回收率实验采用了溶剂空白(评估进样过程及溶剂是否污染) 2 组空白对照(评估添加回收率实验过 程是否污染) 2 组加标空白(评估样品处理过程中的损失及提取是否充分) 3 组背景(扣除后计算目标 物质回收率) 3 组加标回收. 水回收率实验采用了 2 组背景对照 3 组加标回收实验. 并且同时在沉积物 和水中添加了替代内标 M-8:2 FTOH 和 M-NEtFOSA 来控制实验过程中目标物质的损失 在进样之前 添 加了 10 μg•L⁻¹的 7:2 sFTOH 作内标 校正进样体积和仪器响应带来的误差.

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 条件优化

GC-MS的方法参考文献 [4],但文献 [4]不包括对 N-MeFOSA、PFOSA、7:2sFTOH、M-8:2 FTOH、 M-N-EtFOSA等5种物质的检测,优化了原方法的升温程序(见1.3),节约了分析时间并提高了响应值; 降低了程序升温的终点温度,保护柱子避免柱流失;优化了分组时间,提高了方法的灵敏度.通过优化 色谱和质谱条件参数,达到了目标化合物的有效分离(图1).化合物质谱参数见表2.







Table 2 Mass spectrometry parameters of the target compounds								
化合物名称 保留时间/min 检测器	哥子碎片 [*] 化合物名称	保留时间/min ;	检测离子碎片					
6:2 FTOH 5.62 365	327 . 393 N-EtFOSE	10.82	572,554,540					
8:2 FTOH 6.48 465	427,493 PFOSA	13.09	500					
N–MeFOSA 9.99	514 7:2 sFTOH	5.72	415,377					
N-EtFOSA 9.67	528 M-8:2 FTOH	6.46	469,497					
N-MeFOSE 10.78 55	8,540 M-N-EtFOSA	9.66	533					

表2 目标化合物质谱参数

* 第一位离子碎片为定量离子碎片,其它为定性碎片.

在最优条件下,测定了仪器的检测限、定量限、标准曲线及相对标准偏差(RSD). 配制 0.1— 90 μg•L⁻¹系列浓度梯度溶液,分别计算其信噪比,选取信噪比接近3或10的浓度,分别计算仪器的检 测限和定量限. 配置 10、30、50、70、90 μ g•L⁻¹标样做标准曲线,考察线性相关关系,并用该曲线计算加标回收率. 10 μ g•L⁻¹混标连续进样9次,计算其平均值与 RSD. 相关数值见表3、表4. 目标化合物的检测限(S/N=3)范围为0.20—2.20 μ g•L⁻¹; 定量限(S/N=10)范围为0.72—7.44 μ g•L⁻¹ 检测限和定量限最低和最高分别是 M-N-EtFOSA 和 PFOSA,检测水平和文献[12](检测限0.2—8.2 pg• μ L⁻¹; 定量限0.4—16.4 pg• μ L⁻¹)基本一致. 方法检测与定量限分别为,400 mL 水样: 0.25—2.75 ng•g⁻¹, 0.9—9.3 ng•g⁻¹; 1 g沉积物样品: 0.10—1.10 ng•g⁻¹,0.36—3.72 ng•g⁻¹,目标物质响应值大小排序为FOSAs > FTOHs > FOSEs,这和文献[4]观察到的规律一致.线性相关系数 r^2 在0.991—0.997之间.测定10 μ g•L⁻¹混标的相对标准偏差在3.14%—11.4%之间,文献[12]1 pg• μ L⁻¹相对标准偏差在2.2%—22.5%之间,40 pg• μ L⁻¹在1.7%—6.8%之间,方法的精密度也基本在同一水平.

Table 3 Limits of detection and quantification , and calibration curve							
化合物名称	仪器检测限及定量限/(μg•L ⁻¹) _ (S/N=3,S/N=10)						
			7 火 /(ng•L ⁻¹)		沉积物/(ng•g ⁻¹)		称准曲线及线性相关系数"
6:2 FTOH	0.65	2.50	0.81	3.13	0.33	1.25	$y = 0.127x - 0.460; r^2 = 0.997$
8:2 FTOH	0.34	2.02	0.43	2.53	0.17	1.01	$y = 0.045x - 0.135; r^2 = 0.992$
N-MeFOSA	0.38	1.32	0.48	1.65	0.19	0.66	$y = 0.017x - 0.064; r^2 = 0.993$
N-EtFOSA	0.24	0.87	0.30	1.09	0.12	0.43	$y = 0.026x - 0.098; r^2 = 0.991$
N-MeFOSE	1.42	5.00	1.78	6.25	0.71	2.50	$y = 0.003x - 0.007; r^2 = 0.992$
N-EtFOSE	1.02	3.33	1.28	4.16	0.51	1.67	$y = 0.004x - 0.010; r^2 = 0.993$
PFOSA	2.20	7.44	2.75	9.30	1.1	3.72	$y = 0.005x - 0.008; r^2 = 0.991$
M-8:2 FTOH	0.42	1.33	0.53	1.66	0.21	0.67	$y = 0.048x - 0.196; r^2 = 0.994$
M-N-EtFOSA	0.20	0.72	0.25	0.90	0.10	0.36	$y = 0.028x - 0.126; r^2 = 0.994$

表 3 仪器、方法检测限及定量限与标准曲线

表4 次	11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	は标准偏差
------	--	-------

Table 4 Accuracy and relative standard deviation

心心地							标准偏差	相对标准				
化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均浓度值	/(µg•L ⁻¹)) 偏差/%
6:2 FTOH	10.74	10.68	10.64	12.39	10.67	11.56	11.40	11.13	11.46	11.19	0.58	5.18
M-8:2 FTOH	10.98	10.43	11.05	12.28	11.92	11.76	11.41	11.33	11.34	11.39	0.55	4.83
8:2 FTOH	10.55	10.49	10.73	11.10	10.42	11.30	10.57	10.09	10.83	10.68	0.37	3.46
M-N-EtFOSA	11.66	11.48	11.46	12.70	12.42	12.29	12.15	11.90	12.64	12.08	0.48	3.97
N-EtFOSA	11.48	11.09	11.19	12.06	11.59	12.08	11.62	11.44	12.26	11.64	0.41	3.52
N-MeFOSA	11.51	11.38	11.18	11.95	12.00	12.08	11.97	11.68	12.30	11.78	0.37	3.14
N-MeFOSE	11.14	10.11	10.05	11.78	8.29	12.61	10.51	10.44	10.46	10.60	1.21	11.41
N-EtFOSE	11.21	11.15	10.22	12.85	11.82	12.52	11.26	11.63	11.96	11.63	0.79	6.79
PFOSA	10.41	9.85	10.69	12.24	11.04	10.75	10.86	9.57	10.97	10.71	0.77	7.09

2.2 水、沉积物中的加标回收率

回收率计算公式为:

$$R = \frac{C_{\rm r} - C_{\rm b}}{C_{\rm s}} \times 100\%$$

其中 *R* 为回收率(%); C_r 为加标回收浓度($\mu g \cdot L^{-1}$); C_b 为背景浓度($\mu g \cdot L^{-1}$); C_s 为标准样品浓度($\mu g \cdot L^{-1}$).

水和沉积物样品中目标化合物的本底值及加标回收率数据见表 5. 在大沽排污河沉积物中只检测 到 3.29 ng•g⁻¹的 8:2 FTOH,未检测到其它化合物,在污水出水中没有检测到目标化合物,加标对照的 回收率在 71.4%—124.1%之间.沉积物中目标化合物的回收率在 69.9%—135.8%之间,污水处理厂 出水回收率在 64.3%—98.4%之间.Martin 等将含 4:2—10:2 的氟调醇、N-MeFOSE、N-EtFOSE、NetFOSA 的混标喷洒在 PUF-XAD-2-PUF 结构的采样器上,回收率在 87%—136%之间,与本文结果相当^[4]. Dreyer 等检测了 4:2—10:2 FTOH 6:2、8:2、10:2 的氟调丙烯酸酯 N-甲基全氟丁烷磺酰胺(N-MeFBSA), N-甲基全氟丁烷磺酰胺醇(N-MeFBSE) N-二甲基全氟辛烷磺酰胺 N-Me, FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSE N-EtFOSE , PFOSA 等物质 ,其中与本文相关的 7 种物质在 PUF-XAD-2-PUF 介质上的回收率 为 25% —100%, 其 PFOSA 回收率在 25% —50% 之间,低于本文的回收率^[7]. 替代内标 M-8:2 FTOH 和 M-N-EtFOSA 的回收率(87.0%、106.8%) 与标样 8:2 FTOH 和 N-EtFOSA 的回收率(69.9%、135.8%) 比 较相差不大,因此通过内标法定量,回收率不需要校正. 另外,检测结果表明对沉积物样品的第四次提 取并不需要 3 次提取与4 次提取浓度相差很小(< 5%).

Table 5 Recovery of the target compounds in sediment and water							
化合物名称	沉积物背景 (<i>n</i> = 3 ,ng•g ⁻¹)	加标对照 (<i>n</i> = 2,μg•L ⁻¹)	加标沉积物 (<i>n</i> = 3 "μg•g ⁻¹)	加标水样 (<i>n</i> = 3,μg•L ⁻¹)			
6:2 FTOH	N. D	25.63	22.16	25.30			
8:2 FTOH	3.29	28.11	24.99	24.87			
N-MeFOSA	N. D	35.65	41.15	26.76			
N-EtFOSA	N. D	41.39	45.27	27.32			
N-MeFOSE	N. D	24.85	31.05	19.19			
N-EtFOSE	N. D	30.41	40.76	25.96			
PFOSA	N. D	29.16	41.97	21.99			
M-8:2 FTOH	N. D	26.52	24.14	27.30			
M-N-EtFOSA	N. D	36.51	36.25	27.39			
化合物名称	30 μg•L ⁻¹ 实测值(μg•L ⁻¹)	加标对照 回收率/%	沉积物加标 回收率/%	污水加标 回收率/%			
6:2 FTOH	28.93	88.6 ± 2.0	76.6 ±4.1	87.5 ±1.7			
8:2 FTOH	31.04	90.6 ± 4.4	69.9 ± 6.4	80.1 ± 2.5			
N-MeFOSA	33.08	107.8 ±1.5	124.4 ± 0.7	80.9 ± 4.9			
N-EtFOSA	33.34	124.1 ± 0.6	135.8 ±2.1	81.9 ± 3.4			
N-MeFOSE	34.80	71.4 ± 1.2	89.2 ± 6.2	64.3 ± 9.6			
N-EtFOSE	32.09	94.8±1.7	127.0 ± 10.1	80.9 ± 3.0			
PFOSA	33.55	86.9 ± 0.4	125.1 ±9.9	65.6 ± 9.9			
M-8:2 FTOH	27.75	95.6±1.1	87.0 ± 6.8	98.4 ± 4.8			
M-N-EtFOSA	33.95	107.5 ± 11.0	106.8 ± 5.1	80.7 ± 2.3			

表5 水和沉积物中目标化合物的回收率

注: 1. N. D 未检测出; 2. 溶剂空白 空白对照 ,污水背景等目标物质都在检测限以下 ,表中未列出数据.

2.3 目标化合物在环境样品中的浓度

所收集的 5 个环境样品(天津海河水样与沉积物及降雪)中 除雪沉降样品中检测出 6:2 FTOH 浓 度为(6.4±0.5) ng•L⁻¹外(n=2) 其它环境样品中浓度水平均在检测限以下 说明这类污染物在天津 市水体中浓度较低,有待于在更大范围内使用更多样品进行验证.

3 结论

本文利用 GC/PCI-MS 建立了分析挥发性多聚氟化物在水及沉积物中的分析方法 标准曲线线性相 关系数 r²在0.991—0.997 之间; 测定 10 μg·L⁻¹混标相对标准偏差在 3.14%—11.4% 之间. 沉积物中目 与定量限分别为,400 mL 水样:0.25-2.75 ng•L⁻¹,0.9-9.3 ng•L⁻¹; 1 g 沉积物样品:0.10-1.10 ng•g⁻¹, 0.36—3.72 ng•g⁻¹. 方法具有较高的灵敏度、精确度及线性相关性, 对监测这类新型环境 有机污染物在我国环境中的水平具有实际应用意义.

参考文献

[1] Shoeib M, Harner T, Wilford B, et al. Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: Occurrence, partitioning,

and human exposure [J]. Environ Sci Technol , 2005 , 39: 6599-6606

- [2] Giesy P, Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment [J]. Environ Sci Technol , 2002 , 36: 146A-152A
- [3] Kissa E , Fluorinated surfactants and repellents , (2nd edition) [M]. New York: Marcel Dekker Inc , 2001
- [4] Martin J, Muir D, Moody C, et al. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography /chemical ionization mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2002, 74(3): 584–590
- [5] U.S. Environmental Protection Agency. Fluorochemical use , distribution , and release overview [R]. AR-226-0550 , 3M Co , 1999
- [6] Wang N, Szostek B, Buck R, et al. 8–2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields
 [J]. Chemosphere, 2009, 75: 1089–1096
- [7] Dreyer A, Temme C, Sturm R, et al. Optimized method avoiding solvent-induced response enhancement in the analysis of volatile and semi-volatile polyfluorinated alkylated compounds using gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008, 1178: 199–205
- [8] Sayoko Oono S, Matsubara E, Harada H K, et al. Survery of airborne polyfluorinated telomers in Keihan Area [J]. Japan Bull Environ Contam Toxicol, 2008, 80: 102–106
- [9] Mahmoud M, Karrman A, Oono S, et al. Ployfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan [J]. Chemosphere, 2009, 74:467-472
- [10] Powley C, George W S, Ryan W T. et al. Matrix effect-free analytical methods for determination of perfluorinated carboxylic acids in environmental matrixes [J]. Anal Chem, 2005 77: 6353-6358
- [11] 张宪忠 孙红文,汪磊, 等. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱技术测定污水中的全氟化合物[J]. 环境化学 2009 28(6):944-945
- [12] Jahnke A, Ahrens L, Ebinghaus R, et al. An improved method for the analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in environmental air samples [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 965–975
- [13] Dreyer A, Matthias V, Temme C, et al. Annual time series of air concentrations of polyfluorinated compounds [J]. Environ Sci Technol, 2009, 49:4029-4036

A METHOD FOR THE ANALYSIS OF VOLATILE POLYFLUORINATED ALKYL SUBSTANCES IN WATER AND SEDIMENT BY GC-MS

LUO Jianbo LU Yuan LI Fasong SUN Hongwen

(MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria , College of Environmental Science and Engineering , Nankai University , Tianjin , 300071 , China)

ABSTRACT

The present paper described a method to measure seven volatile polyfluorinated alkyl substances by GC-MS. The target compounds included 6:2 and 8:2 fluorotelomer alcohols (FTOH), perfluoro-1octanesulfonamide, N-methyl and N-ethyl perfluoro-l-octanesulfonamide, and N-methyl and N-ethyl perfluoro-1-octanesulfonamide ethanol. These chemicals were separated by gas chromatography and detected by positive chemical ionization mass spectrometry (GC/PCI-MS). 7:2 secondary fluorotelomer alcohol was used as internal standard to calibrate the injection volume and instrument response variance. The chemicals were well separated by the column under the optimized conditions. The detection limits of the instrumental method (defined as S/N = 3) ranged from 0. 20 to 2. 20 $\mu g \cdot L^{-1}$, and the limits of quantification (defined as S/N = 10) ranged from 0.72 to 7.44 μ g • L⁻¹. The linear correlation coefficients of calibration curves were between 0. 991–0. 997. The relative standard deviations of 10 μ g \cdot L⁻¹ standard mixture were between 3. 14% —11. 4%. Water and sediment samples were extracted with ethyl acetate , and purified by Envi-Carbon. Mass labeled 8:2 fluorotelomer alcohol and N-ethyl-d₅-perfluoro-I-octane- sulfonamide were spiked into sediment and water as surrogate standards to calibrate the recovery. The result showed that the recovery of the target compounds in sediment and water ranged 69.9%-135.8% and 64.3%-98.4% ,respectively. The method detection limit and quantification limit were 0. 25–2. 75 ng \cdot L⁻¹ and 0. 9–9. 3 ng \cdot L⁻¹ for 400 mL water , and 0. 10-1. 10 ng•g⁻¹ and 0. 36-3. 72 ng•g⁻¹ for 1 g sediment , respectively.

Keywords: polyfluorinated alkyl compounds, GC-MS, analysis method, pretreatment method.