

工作简报

气相色谱-质谱法测定纺织品中 N-乙基全氟辛烷磺酰胺

王改侠¹, 林丹丽², 王玉环¹, 李敏¹, 王建庆^{1*}

(1. 东华大学 国家染整工程技术研究中心, 上海 201620; 2. 东华大学 分析测试中心, 上海 201620)

摘要: 提出了用气相色谱-质谱法测定纺织品中N-乙基全氟辛烷磺酰胺的方法。试样经甲醇超声提取后,在旋转蒸发器中浓缩至5 mL,通过DB-5MS色谱柱分离,采用选择离子监测模式检测,定性离子为 m/z 69, 108, 131, 169, 448,定量离子为 m/z 108。N-乙基全氟辛烷磺酰胺的质量浓度在0.2~20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与峰面积呈线性关系,检出限(3S/N)为0.69 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用标准加入法做回收试验,测定平均回收率为97%。

关键词: 气相色谱-质谱法; N-乙基全氟辛烷磺酰胺; 纺织品

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-4020(2011)09-1049-03

GC-MS Determination of N-Ethyl Perfluorooctanesulfonamide in Textiles

WANG Gai-xia¹, LIN Dan-li², WANG Yu-huan¹, LI Min¹, WANG Jian-qing^{1*}

(1. National Technical Research Center for Dyeing and Finishing Engineering,

Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Analytical and Testing Center, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A method for determination of N-ethyl perfluorooctanesulfonamide in textiles by GC-MS was proposed. N-ethyl perfluorooctanesulfonamide in samples was extracted with methanol ultrasonically and the extract was concentrated to 5 mL in a rotary evaporator. The DB-5MS column was used for separation, and selected ion monitoring mode was used in the MS measurement. Ions used for qualitative analysis were: m/z 69, 108, 131, 169, 448; ion use for quantitative analysis was m/z 108. Linear relationship was obtained between values of peak area and concentration of N-ethyl perfluorooctanesulfonamide in the range of 0.2–20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with detection limit (3S/N) of 0.69 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Test for recovery was made by standard addition method, giving value of average recovery of 97%.

Keywords: GC-MS; N-ethyl perfluorooctanesulfonamide; Textiles

含氟有机聚合物是纺织品、地毯、纸张等产品中广泛使用的一类高性能拒水拒油整理剂,N-乙基全氟辛烷磺酰胺类化合物(PFOS)是其活性组分之一^[1-2]。

研究表明,PFOS是对动物及人类的健康具有威胁的最难降解的有机污染物之一。PFOS的大量使用,使得其以各种途径进入到土壤、水体等环境介质中,并通过食物链进入许多动物组织中。PFOS进入人体后主要分布在血液和肝脏中,不但会造成人的呼吸系统发生疾患,甚至会导致新生儿死亡^[3-4]。鉴于此,欧盟颁布了第2006/122/ECOF号欧盟议会和理事会指令。该指令规定欧盟市场制成品中PFOS含量不得超过0.005%,半成品中不得超过0.1%,纺织品或涂料中不得超过1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

收稿日期: 2010-07-08

基金项目: 上海市科学技术委员会 2008 年度创新行动计划技术标准专项(08DZ0503100)

作者简介: 王改侠(1986-),女,陕西渭南人,硕士研究生,研究方向为色谱分析技术及其应用。

* 联系人

目前对 PFOS 的测试方法主要是液相色谱-串联质谱法(LG-MS/MS)^[5-10], 气相色谱法(GC)^[11-13]以及气相色谱-质谱法(GG-MS)^[13-14]等。LG-MS/MS 具有分析模式多、背景干扰少、选择性好和灵敏度高等优点, 其用于检测阴离子全氟化合物, 如全氟辛酸和全氟辛酸(PFOA)及其盐类时, 具有良好的检测效果; 用于检测中性全氟辛烷磺酰基化合物如 N-乙基全氟辛烷磺酰胺(N-EtPFOSA)时, 常会出现回收率不稳定且检出限较高的现象^[14]。另外, 其昂贵的仪器购置价格及检测成本, 使得该方法的推广应用受到很大的限制。气相色谱-质谱法灵敏度高、检出限低、分析速度快、应用范围广, 仪器价格和检测费用相对较低, 便于推广应用。本工作采用气相色谱-质谱联用法对 N-乙基全氟辛烷磺酰胺进行测定。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

QP-2010 气相色谱-质谱联用仪, 配有电子轰击电离离子源, 四极杆质谱。

标准溶液: 称取 N-乙基全氟辛烷磺酰胺(N-EtPFOSA)标准品 0.025 0 g 于 25 mL 具塞聚丙烯容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 配成 1.000 g · L⁻¹标准溶液。于 4 °C 冰箱中保存备用(使用期为半年)。使用时用甲醇逐级稀释至所需的质量浓度。

甲醇为分析纯。

1.2 仪器工作条件

气相色谱条件: DB-5MS 色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm); 进样口温度 280 °C, 接口温度 280 °C; 载气为氦气(纯度不小于 99.999%), 控制方式为恒压, 载气流量 1.5 mL · min⁻¹; 不分流进样, 进样量 2 μL; 溶剂切除时间 0.5 min; 程序升温: 初始温度为 60 °C, 保持 2 min, 以 10 °C · min⁻¹速率升至 280 °C, 保持 5 min。

质谱条件: 电子轰击离子源, 电离能量 70 eV, 离子源温度 200 °C, 检测电压 1.3 kV, 扫描方式为选择离子扫描, 定性离子 *m/z* 69, 108, 131, 169, 448, 定量离子 *m/z* 108。

1.3 试验方法

称取纺织品试样 2.000 0 g, 置于具塞三角烧瓶内, 加入甲醇 20 mL, 超声波振荡萃取 20 min, 过滤取滤液。残渣再加 10 mL 甲醇, 超声波振荡萃取

10 min, 过滤取滤液, 重复两次; 合并 3 次萃取液, 用旋转蒸发仪浓缩至干, 再用甲醇润洗 5 次, 氮吹仪浓缩定容至 5 mL, 按仪器工作条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱条件的优化

2.1.1 进样量

按仪器工作条件对 50.0 mg · L⁻¹ N-EtPFOSA 标准溶液进行测定, 考察了进样量分别为 1 μL 和 2 μL 时对测定的影响。试验结果表明: 随着进样量增加, 测得峰面积增大, 检测灵敏度提高。试验选择进样量为 2 μL。

2.1.2 载气流量

考察了载气流量在 0.5~2.0 mL · min⁻¹ 范围内对测定的影响。试验结果表明: 载气流量小于 1.5 mL · min⁻¹ 时, 色谱峰面积随载气流量的升高而显著增加; 载气流量大于 1.5 mL · min⁻¹ 时, 色谱峰面积随载气流量升高而减小, 其原因可能是载气流量太高, 柱效降低, 质谱的灵敏度随着流量增大而减小。试验选择载气流量为 1.5 mL · min⁻¹。

2.1.3 气化室温度

在 220 °C~300 °C 内考察了气化室温度对测定的影响。试验结果表明: 气化室温度低于 280 °C 时, 色谱峰面积随温度升高而显著增加; 高于 280 °C 后, 色谱峰面积随温度升高而显著下降。试验选择气化室温度为 280 °C。

2.1.4 色谱柱初始温度及升温速率

色谱柱的初始温度应接近样品中最轻组分的沸点。初始柱温太高, 分离度下降, 保留时间缩短, 色谱峰变窄变高; 初始柱温太低, 分离度增加, 出峰时间延长。试验结果表明: 色谱柱初始温度为 60 °C 时, N-EtPFOSA 色谱峰面积达最大值。

升温速率高, 能缩短分析时间, 但会降低分离度; 升温速率低, 可增大样品的分离度, 但将使高沸点组分的分析时间延长, 峰形变宽, 会影响测定结果。试验结果表明: 升温速率为 10 °C · min⁻¹ 时, 检测效果最好。

2.2 质谱条件的优化

2.2.1 扫描方式

分别采用全扫描和选择离子扫描两种方法对 50.0 mg · L⁻¹ N-EtPFOSA 标准溶液进行检测。选择离子扫描所选用的检测离子是根据全扫描法得到 N-EtPFOSA 的出峰时间及质谱图中的特征离子

峰确定。

在全扫描法中, 根据色谱峰的出峰时间及形状, 可以定性判断被检物的存在、被检对象的分离情况等相关信息, 然而该法易产生较严重的背景干扰。选择离子扫描法, 仅对目标化合物的特征离子进行扫描, 可有效减少背景干扰, 提高检测灵敏度和检测精度。试验中, 根据全扫描质谱图(图 1)对质谱图中各种离子的丰度进行比较, 选择丰度较高的质荷比 m/z 69, 108, 131, 169, 448 等离子为定性离子, 选择质荷比 m/z 108 的离子为定量离子。

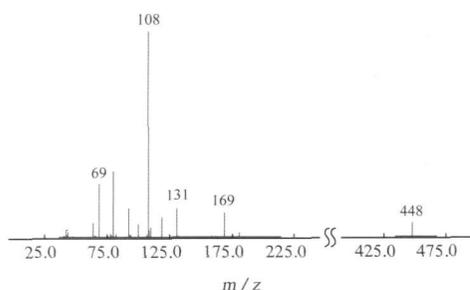


图 1 N-EtPFOSA 的全扫描质谱图

Fig. 1 Full scanning mass spectrum of N-EtPFOSA

2.2.2 检测电压

试验考察了检测电压分别为 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 kV 时, N-EtPFOSA 色谱峰面积的变化。试验结果表明: 随着检测电压的增加, 峰面积不断地增大, 但检测电压越大, 基线噪声也越大。综合考虑, 试验选择检测电压为 1.3 kV。

2.3 标准曲线和检出限

在仪器工作条件下, 分别对 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ N-EtPFOSA 标准溶液进行测定。N-EtPFOSA 的质量浓度在 0.2 ~ 20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性, 线性回归方程为 $y = 6.405 \times 10^4 x - 8.302 \times 10^3$, 相关系数为 0.998 9。方法的检出限 ($3S/N$) 为 0.69 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 方法重复性和重现性

按仪器工作条件对 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ N-EtPFOSA 标准溶液进行 5 次测定, 峰面积的相对标准偏差为 3.0%, 保留时间的相对标准偏差为 0.24%。

对 5 份 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ N-EtPFOSA 标准溶液进行测定, 峰面积的相对标准偏差为 3.3%, 保留时间的相对标准偏差为 0.17%。

2.5 回收试验

称取剪碎的府绸纺织样品(小于 0.5 cm ×

0.5 cm) 40.000 g, 置于 1 L 玻璃烧杯中, 再加入 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ N-EtPFOSA 标准溶液 25 mL 完全浸没纺织品, 按试验方法密封振荡后, 测定 6 次, 纺织品中未检出 N-EtPFOSA, 向其中加入 25 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ N-EtPFOSA 标准溶液, 测得平均回收率为 97%。

本方法操作简单、快速、准确, 灵敏度高, 可用于残留痕量 N-EtPFOSA 的分析。

参考文献:

- [1] 陈荣圻. PFOS 禁令及含氟整理剂的替代取向(上)[J]. 染整技术, 2008, 30(3): 1-5.
- [2] 陈荣圻. PFOS 禁令及含氟整理剂的替代取向(下)[J]. 染整技术, 2008, 30(4): 16-17.
- [3] 郭睿, 蔡亚岐, 江桂斌, 等. 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的污染现状与研究趋势[J]. 化学进展, 2006, 18(6): 808-813.
- [4] JIN Y+he, TANG Xian+wei, CAO Xi+juan, et al. Global environmental pollution and biological effects of perfluorooctane sulfonate[J]. Chinese Journal of Nature, 2002, 24(6): 344-348.
- [5] 王传现, 郭德华, 李波, 等. 固相萃取富集净化-高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中全氟化合物[J]. 卫生研究, 2007, 36(6): 727-729.
- [6] 张倩, 张超杰, 周琪, 等. SPE-HPLC/MS 联用法测定地表水中的 PFOA 及 PFOS 含量[J]. 四川环境, 2006, 25(2): 42-44.
- [7] 郭睿, 蔡亚岐, 江桂斌. 高效液相/四极杆-飞行时间串联质谱法分析活性污泥中的全氟辛烷磺酸及全氟辛酸[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 674-677.
- [8] 于徊萍, 卢利军, 张代辉, 等. 液相色谱-串联质谱法测定纺织品中 PFOS 和 PFOA[J]. 纺织学报, 2008, 29(5): 80-83.
- [9] 黄晓兰, 吴惠勤, 黄芳, 等. 液相色谱-质谱法测定纺织品和皮革制品中痕量全氟辛烷磺酸盐[J]. 分析化学, 2007, 35(11): 1591-1595.
- [10] AKLRRMAN A, BAVEL B, HARDELL L, 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.
- [11] 于徊萍, 荣会, 卢利军, 等. 气相色谱法测定全氟磺酰基化合物[J]. 印染, 2007, 33(13): 37-39.
- [12] 王麟, 邵超英, 张琢, 等. 气相色谱法测试纺织品中 PFOS[J]. 印染, 2009(24): 32-35.

(下转第 1054 页)

重要的物理化学特性参数, R 值的变化直接影响到微乳液“水池”体积的大小和其它理化性能^[7], 通过改变 $[H_2O]$ 与 $[CTAC]$ 比值, 可获得最佳的 R 值。试验表明: 固定水的含量不变, 当 R 值为 11 时, 发光强度达到最大, 随后下降; 如保持表面活性剂的含量不变, 改变水的含量, 发现化学发光强度与 R 值的关系与前者变化情况一致。开始时, 增大 R 值, 化学发光强度有明显的提高, 这是因为加大了微乳液的体积, 从而增加了溶液中微乳液的表面积, 即增加了化学发光试剂相接触反应的空间(因为化学反应是在微乳液的表面进行的), 然而随着 R 值增加, 微乳液的体积将增大, 最终导致微乳液不稳定。考虑到微乳液的稳定性, 试验选择 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAC 和 $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水作为最优浓度, 此时 R 值为 11。进一步试验表明: 保持 R 值为 11 时, 化学发光强度随着表面活性剂和含水量的增加而增强, 这可能是因为尽管微乳液的体积不变, 但微乳液数量在增加的缘故。

2.4 干扰试验

按试验方法对 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸可卡因标准溶液进行测定, 当相对误差小于 $\pm 5\%$ 时, 下列共存物质不干扰测定: 1 000 倍的 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 Pb^{2+} 、 HSO_3^- 、 CO_3^{2-} 、尿素、尿酸、麦芽糖、葡萄糖, 650 倍淀粉, 500 倍糊精, 400 倍 SO_4^{2-} , 100 倍 Na^+ 。

2.5 工作曲线

在优化的试验条件下, 对盐酸可卡因标准溶液系列进行测定, 盐酸可卡因的质量浓度在 $0.001 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与化学发光强度呈线性关系, 线性回归方程为 $I = 678.4 \rho + 244.2$, 相关系数为 0.999 8。根据 IUPAC 的建议, 计算出的检出限 (3σ) 为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.6 回收试验

按试验方法对尿样和血清进行处理后测定, 并进行加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 回收试验结果 ($n=5$)

Tab. 1 Results of test for recovery

样品	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	标准加入量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定总量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
尿样	0.22	0.05	0.268	96.0	2.6
		0.2	0.41	95.0	2.4
		1.0	1.21	99.0	3.2
血清	0.12	0.05	0.171	102.0	2.2
		0.1	0.216	96.0	1.8
		0.5	0.614	98.8	2.8

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典(二部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 470.
- [2] ATRY O, OZTOP F. Quantitative determination for cocaine HCL in synthetic binary mixtures by using spectrophotometric methods[J]. Anal Lett, 1998, 31(15): 2663-2678.
- [3] WATANABE K, HATTORI H, NISHIKAWA M, et al. Simultaneous determination of cocaethylene and cocaine in blood by gas chromatography with surface ionization detection[J]. Chromatographia, 1997, 44(1/2): 55-58.
- [4] 原永芳, 黄瑾, 王增福. 三阶导数光谱法同时测定鲍宁氏液中盐酸可卡因和苯酚的含量[J]. 华西药学杂志, 2000, 15(5): 375-376.
- [5] SHI Wen-bing, YANG Ji-dong, HUANG Yü-ming. Ion-pair complex-based solvent extraction combined with chemiluminescence determination of chlorpromazine hydrochloride with luminol in reverse micelles[J]. J Pharmaceut Biomed, 2004, 36(1): 197-203.
- [6] FUJIWARA T, MOHAMMADZAI I U, MURAYAMA K, et al. Solvent extraction coupled online to a reversed micellar mediated chemiluminescence detection system for trace-level determination of atropine[J]. Anal Chem, 2000, 72(7): 1715-1719.
- [7] IMDADULLAH, TERUFUMI F, TAKAHIRO K. Solvent extraction and chemiluminescence determination of gold in silver alloy with luminol in reverse micelles[J]. Anal Chem, 1993, 65(4): 421-424.

(上接第 1051 页)

- [13] HENDERSON W M, WEBER E J, DUIRK S E, et al. Quantification of fluorotelomer-based chemicals in mammalian matrices by monitoring perfluoroalkyl chain fragments with GC-MS[J]. Journal of Chromatography B, 2007, 846(122): 155-161.
- [14] SHERYL A, TITTELMIE, PEPPER K, et al. De-

velopment and characterization of solvent extraction-gas chromatography/mass spectrometric method for the analysis of perfluorooctanesulfonamide compounds in solid matrices[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1066: 189-195.