

高效液相色谱-串联质谱法测定水中全氟辛烷磺酸含量

郑丽利, 江敏, 吴昊, 许佳, 刘笑楠, 许杰尧, 吴迪, 吴思雅

Determination of perfluorooctane sulfonic acid in water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHENG Lili, JIANG Min, WU Hao, XU Jia, LIU Xiaonan, XU Jieyao, WU Di, WU Siya

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20201203260>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

长江鲟科鱼类尿液成分中L-色氨酸的检测分析

Determination and analysis of L-tryptophan in urine component of Acipenseriformes in Yangtze River

上海海洋大学学报. 2019, 28(4): 550 <https://doi.org/10.12024/jsou.20180702367>

自动化树脂分离富集装置与ICP-MS联用在海水痕量金属元素分析中的应用

Determination of trace metals in seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after pre-concentration using an automated system

上海海洋大学学报. 2019, 28(5): 662 <https://doi.org/10.12024/jsou.20181202457>

人工诱导日本鳗鲡成熟过程中血清及性腺内类固醇激素含量的变化

The determination of steroid hormones in *Anguilla japonica* gonad and blood during the artificial induction of maturation by UPLC-MS/MS

上海海洋大学学报. 2018, 27(1): 48 <https://doi.org/10.12024/jsou.20170402003>

基于脱氧核酶-等温级联放大耦合的传感体系高灵敏检测水样中铅离子

A DNAzyme-isothermal cascade amplification sensing system for ultrasensitive detection of Pb^{2+} in water samples

上海海洋大学学报. 2020, 29(6): 840 <https://doi.org/10.12024/jsou.20190502664>

"全红"和"粉玉"瓯江彩鲤体表组织中差异色素的鉴定

Identification of differential pigments in Whole Red and Whole White coloration of Oujiang color common carp (*Cyprinus carpio* var. color)

上海海洋大学学报. 2019, 28(6): 857 <https://doi.org/10.12024/jsou.20190402577>

文章编号: 1674-5566(2022)01-0181-10

DOI:10.12024/jsou.20201203260

高效液相色谱-串联质谱法测定水中全氟辛烷磺酸含量

郑丽利¹, 江敏^{1,2}, 吴昊^{2,3}, 许佳¹, 刘笑楠¹, 许杰尧¹, 吴迪¹,
吴思雅¹

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 水域环境生态工程研究中心, 上海 201306; 3. 上海海洋大学 水产与生命学院, 上海 201306)

摘要: 建立了水中全氟辛烷磺酸(perfluoro-rooctane sulfonate, PFOS)的高效液相色谱-串联质谱法分析方法。用 0.22 μm PP 滤膜过滤水样, Poly-Sery HLB 固相萃取柱对 200 mL 水样进行富集处理, 以质量分数为 10% 的甲醇水溶液淋洗 HLB 柱以去除表面杂质, 随后抽真空, 再用 4 mL 纯甲醇溶液洗脱 HLB 柱。取洗脱液上机检测, 以质量分数为 0.1% 的甲酸为流动相 A, 甲醇为流动相 B, 采用 ACQMITY MPLC BEH C_{18} 色谱柱对洗脱液进行分离, 负离子多反应监测模式检测, 碎片离子 $m/z = 80$, 内标法定量分析。在优化条件下, PFOS 在 0.01 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性较好, 相关系数 $r > 0.99$, 方法检出限为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。方法加标回收实验添加浓度 0.2、2.0 和 20 $\mu\text{g/L}$, PFOS 加标回收率为 82.1% ~ 104.5%, 相对标准偏差(RSD)为 2.34% ~ 5.64%。采集湖泊及养殖虾塘进出口水样进行测定, 其 PFOS 含量均低于检出限, 其中, 湖水加标回收率为 84.75% ~ 112.2%, RSD < 5.62%, 养殖塘水样加标回收率为 81.7% ~ 118.6%, RSD < 7.51%, 实验所建方法可方便准确地检测水中 PFOS 含量。

关键词: 全氟辛烷磺酸; 液相色谱-串联四极杆质谱; 前处理方法优化; 仪器检测条件优化

中图分类号: X 703

文献标志码: A

全氟烷基化合物(Perfluorinated Organic Compounds, PFCs)是一类持久性有机污染物, 其降解产物主要为全氟辛烷磺酸(perfluoro-rooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)^[1]。PFOS 的疏水疏油性使其难以降解并可沿食物链富集放大, 且具有多种毒性^[2-4]。研究者普遍认为膳食摄入是 PFOS 进入人体的主要途径, 水产品^[5-6]、蛋肉类^[7]、乳制品^[8-9]、果蔬^[10]中检测到 PFOS, 且在自来水^[11-12]、湖泊^[13-14]、湿地^[15-16]、地下水及近岸河口^[17-18]区域中均检测到 PFOS。

目前, 全氟化合物的定量检测方法有气质联用(GC-MS)^[19]、液相色谱-质谱联用(LC-MS)、液相色谱-串联质谱联用(LC-MS/MS)^[20-21]等。PFOS 稳定性强, 采用 GC-MS 时需将其衍生化, 但

衍生化步骤繁琐, 易产生外部干扰^[19]。HPLC-MS/MS 的多反应监测模式, 可减少背景干扰, 且适合环境中痕量物质的检测, 经过液液萃取法、索式提取法、超声提取法等^[22-24]前处理, 并结合固相萃取技术, 可取得良好的检测结果。

水中 PFOS 含量检测, 在前处理时一般采用离子交换 WAX 柱、反相萃取柱 HLB 柱富集净化。SPELTINI 等^[25]利用 SPE-UPLC-ESI-MS 检测地表水中 PFOS 与 PFOA 含量, 通过制备多壁碳纳米管吸附剂作为 SPE 吸附剂, 水样经 5 mL 甲醇、5 mL 水活化后, 抽真空 10 min, 再用 6 mL 甲醇洗脱, 河水加标回收率仅为 70.0% ~ 88.5%; 杨文龙等^[26]利用超高效液相色谱串联四极杆质谱检测水中 PFOS 含量, 水样前处理时选用 WAX 柱, 经过 0.5% 氨水甲醇溶液、甲醇、超纯水活化,

收稿日期: 2020-12-29 修回日期: 2021-03-30

基金项目: 虾类绿色配合饲料的研发与应用项目(沪农科创字[2019]第 3-5 号); 上海市虾类产业技术体系建设项目(沪农科产字[2014]第 5 号); 上海市高校知识服务平台项目(ZF1206)

作者简介: 郑丽利(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境化学。E-mail: 2451894369@qq.com

通信作者: 江敏, E-mail: mjiang@shou.edu.cn

再分别用 8 mL 超纯水、8 mL 乙酸铵溶液 (pH = 4) 淋洗,最后洗脱时先用 8 mL 甲醇溶液淋洗,弃掉淋洗液,6 mL 0.5% 氨水甲醇溶液洗脱小柱;黄东仁等^[27]利用液相色谱-串联质谱测定近岸及河口全氟化合物,选用 C₁₈ 固相萃取小柱对水样进行富集净化,C₁₈ 柱经 6 mL 正己烷、丙酮、甲醇、超纯水活化,再用 15 mL 甲醇-乙酸乙酯洗脱,氮吹复溶。杨文龙和黄东仁所建立的实验方法都取得了较好的检测结果,但水样前处理步骤较繁琐。本文在此基础上,对水中 PFOS 前处理和上机检测的主要操作步骤、溶剂用量、检测时间等继续优化,为水中 PFOS 检测提供更为便捷的操作流程。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验仪器包括:液相色谱-串联四级杆质谱联用仪 (Waters_TQS); ACQMITY MPLC BEH C₁₈ Column 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm); CORTECS MPLC T3 Column 色谱柱 (4.6 mm × 100 mm, 2.7 μm); Poly-Sery HLB 固相萃取柱 (6 cm, 500 mg); BOND LC-C₁₈ 固相萃取柱 (3 mL, 500 mg); 0.22 μm 有机尼龙滤膜、0.22 μm 亲水型 PTFE 滤膜、0.22 μm 聚丙烯微孔滤膜 (上海安谱); eppendorf 离心机 (Centrifuge 5810R); 固相萃取仪 (Agilent SampliQ 20); 恒温混匀仪 (杭州瑞诚仪器有限公司, TS100); 制水机 (PMRELAB Option0)。

实验试剂包括:PFOS 标准溶液 (100 mg/mL Sigma); 13C4-PFOS 标准溶液 (100 mg/mL Wellington); HPLC-甲醇 (上海安谱); HPLC-乙腈 (上海安谱); HPLC-水 (Sigma-Aldrich 公司); 甲酸铵、甲酸 (Sigma-Aldrich 公司)。

1.2 PFOS 检测方法优化

1.2.1 上机检测条件优化

取 10 μg/L 的 PFOS 标准溶液 1 mL,以水-甲醇、水-乙腈为流动相,分别加入 0.1% 甲酸、0.1% 甲酸铵、5 mmol/L NH₄OH 溶液以调节流动相 pH 分别至酸性、中性和碱性,HPLC-MS 上机检测,选择峰型好、响应值高的作为流动相。

确定流动相后,分别用 BEH C₁₈ 和 CORTECS MPLC T3 色谱柱对 10 μg/L 的 PFOS 标准溶液进行分离,确定分离效果好的色谱柱。

定量离子取 10 μg/L 的 PFOS 标准溶液在负离子模式下进行扫描,目标离子监测采用多反应模式,以峰面积响应值较高的碎片离子作为实验定量离子。

1.2.2 水样前处理条件优化

为避免萃取柱堵塞,需用滤膜对水样进行初过滤以除去杂质,但又不能影响水中 PFOS 定量分析。分别取 10 μg/L 的 PFOS 溶液 1 mL,用 0.22 μm 的亲水 PTFE 型、有机相尼龙型和 PP 聚丙烯型 3 种滤膜过滤后上机检测 (n = 3),选择结果最优者进行水样初过滤。

分别用 5%、10%、20%、30%、40%、50% 的甲醇溶液配制质量浓度为 10 μg/L 的 PFOS 溶液上机测试 (n = 3),选择加标回收率满足要求的甲醇助溶剂浓度。

用 30% 的甲醇溶液作助溶剂配制 0.1 μg/L 的 PFOS 溶液 200 mL,分别选用 HLB 萃取柱、C₁₈ 柱和 SAX 柱对 PFOS 溶液进行富集处理。选择 PFOS 回收率高、操作步骤简单、溶剂用量较少的作为固相萃取小柱。

用 30% 甲醇配制 0.1 μg/L 的 PFOS 溶液 200 mL,将溶液过萃取柱富集后,再分别用 3、4 mL 纯甲醇溶液洗脱吸附于 HLB 柱上的 PFOS (n = 3),以回收率高者作为更佳的洗脱液体积。

1.3 水样中 PFOS 的测定方法

水样取自某校园内湖水、上海市郊区某虾类养殖塘进水和排水,采集水样 1 L,水样贮存于聚丙烯瓶中,运至实验室后 4℃ 保存,并在一周内完成样品处理与测试。

量取 200 mL 水样过 0.22 μm PP 滤膜至玻璃烧杯中,加入 10 ng 内标,摇匀备用;依次用 5 mL 甲醇、5 mL 超纯水重力活化 HLB 固相萃取柱,流速约 2 ~ 3 滴/s;待活化结束后,打开真空泵,即刻将水样以 3 mL/min 的速度过柱富集;待富集结束后,将阀门开至最大,用 3 mL 10% 甲醇水溶液快速淋洗小柱以清除表面杂质;抽真空 1 h;关闭真空泵,用 4 mL 纯甲醇溶液重力洗脱萃取柱,将洗脱液收集至聚丙烯离心管中;取 1 mL 洗脱液于色谱进样瓶中,用高效液相色谱-串联四极杆联用仪上机测定。

色谱柱为 ACQMITY MPLC BEH C₁₈ Column; 柱温:38℃; 进样体积:2.0 μL; 总流速:0.3 mL/min; 流动相 A:0.1% 甲酸,流动相 B:甲醇,梯度

洗脱条件:0~1 min,30% B;1.1 min,100% B;1.1~5 min,100% B;5.1 min,30% B;5.1~7 min,30% B。电喷雾离子源(ESI);负离子模式;源温度 120 ℃;毛细管电压 3.0 kV;干燥 N₂温度为 250 ℃;流速 6 L/min;实验采用多反应监测模式(MRM);实验定量离子对 PFOS, $m/z = 499/80$ 。

1.4 质量控制与保证

为避免外源性污染,实验所用容器都采用聚丙烯材质,在使用前用超纯水和甲醇交替冲洗 2~3 次,为了检查残留效应和背景污染,每 10 个样品运行 1 次空白溶液,所有空白检测值低于检测限。以已知低浓度样品与空白样品的 3 倍信噪比为仪器检出限。设置空白对照与标准样品检验实验过程是否有 PFOS 影响,配制 PFOS 溶液($n=6$)进行重复检测,偏差小于 20%,向空白样品添加不同浓度 PFOS($n=3$),其平均变异系数(CV)为 4.05%。

1.5 方法学实验

用 30% 甲醇水溶液配制 0.05 $\mu\text{g/L}$ 的 PFOS 溶液 200 mL,设 7 份平行样品,按照 1.3 节方法测定,计算 7 次平行测定结果的标准偏差 s 。以 3.14 s 作为方法检出限,4 倍方法检出限为定量限。

向空白水样中添加 PFOS,设置 3 个不同质量浓度(0.2、2.0 和 20 $\mu\text{g/L}$),每个质量浓度 3 个平行,按照 1.3 节方法测定,按公式(1)(2)计算加标回收率和相对标准偏差(RSD)。

$$P = \frac{C_1 - C_0}{C} \times 100 \quad (1)$$

$$I_{\text{RSD}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100 \quad (2)$$

式中: P 为样品加标回收率,%; C_1 为加标样品测定值, $\mu\text{g/L}$; C_0 为样品背景值, $\mu\text{g/L}$; C 为加样量, $\mu\text{g/L}$; I_{RSD} 为相对标准偏差; n 表示样品重复

测定次数; \bar{x} 表示 n 次测量数据的算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的优化

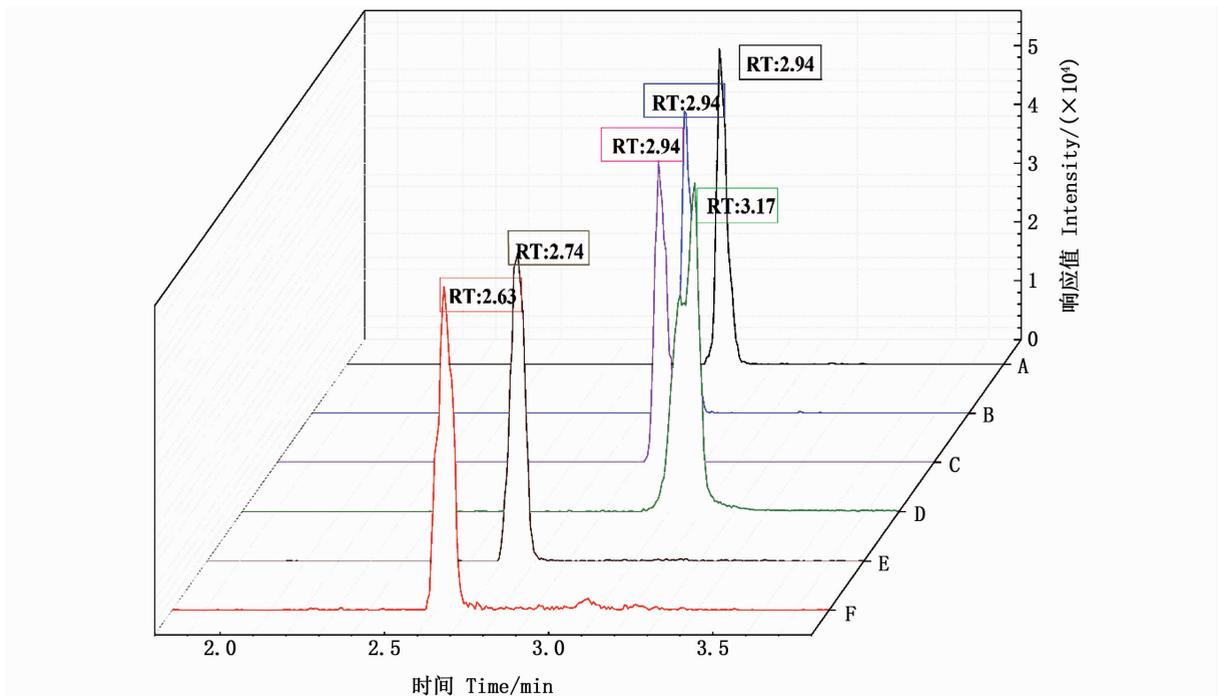
2.1.1 流动相选择

多数研究者以水-甲醇、水-乙腈为流动相^[21,28]。本文也以水-甲醇、水-乙腈为流动相,同时分别加入 0.1% 甲酸、0.1% 甲酸铵、5 mmol/L NH₄OH 调节流动相 pH。由图 1 可知,PFOS 溶液在水-甲醇流动相体系下,出峰时间较稳定,峰形光滑、无拖尾且保留时间较长。经内标校正定量后,在水-甲醇体系下,加入 0.1% 甲酸溶液、0.1% 甲酸铵、5 mmol/L NH₄OH 时,峰面积响应值分别为 53 600、51 344、51 280,PFOS 含有磺酸基团,在酸性条件下可实现较好的分离。最终,实验选择 0.1% 甲酸水溶液-甲醇溶液为流动相。

不同类型色谱柱对 PFOS 的分离效果存在一定的影响,本实验在流动相体系为 0.1% 甲酸水溶液-甲醇时,采用 BEH C₁₈ 和 CORTECS MPLC T3 两种色谱柱对浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的 PFOS 标准溶液进行分离,结果如图 2 所示。BEH C₁₈ 色谱柱的分离效果远高于 CORTECS MPLC T3,色谱峰峰型光滑、无拖尾、保留时间较长、响应值高。

2.1.2 质谱定量离子确定

全氟辛烷磺酸带有 -SO₃⁻,因此实验选择在负离子模式下进行扫描,目标离子监测采用多反应模式。CHEN 等^[29]在对 PFOS 定量时选择 $m/z = 99$,而 APARICIO 等^[30]选择了 $m/z = 80$ 。实验中,在二级扫描时出现两个丰度相对较高的碎片离子($m/z = 80, 99$)。碎片离子 $m/z = 80$ 色谱峰响应值明显高于碎片离子 $m/z = 99$ (图 3),因此将碎片离子 $m/z = 80$ 作为定量离子。



A 为 0.1% 甲酸水溶液-甲醇; B 为 0.1% 甲酸铵水溶液-甲醇; C 为 5 mmol/L 氨水-甲醇; D 为 0.1% 甲酸水溶液-乙腈; E 为 0.1% 甲酸铵水溶液-乙腈; F 为 5 mmol/L 氨水-乙腈。

A is 0.1% formic acid aqueous solution-methanol; B is 0.1% ammonium formate aqueous solution-methanol; C is 5 mmol/L ammonia-methanol; D is 0.1% formic acid aqueous solution-acetonitrile; E is 0.1% ammonium formate aqueous solution-acetonitrile; F 5 mmol/L ammonia-acetonitrile.

图 1 流动相的对比

Fig.1 Comparison of mobile phases

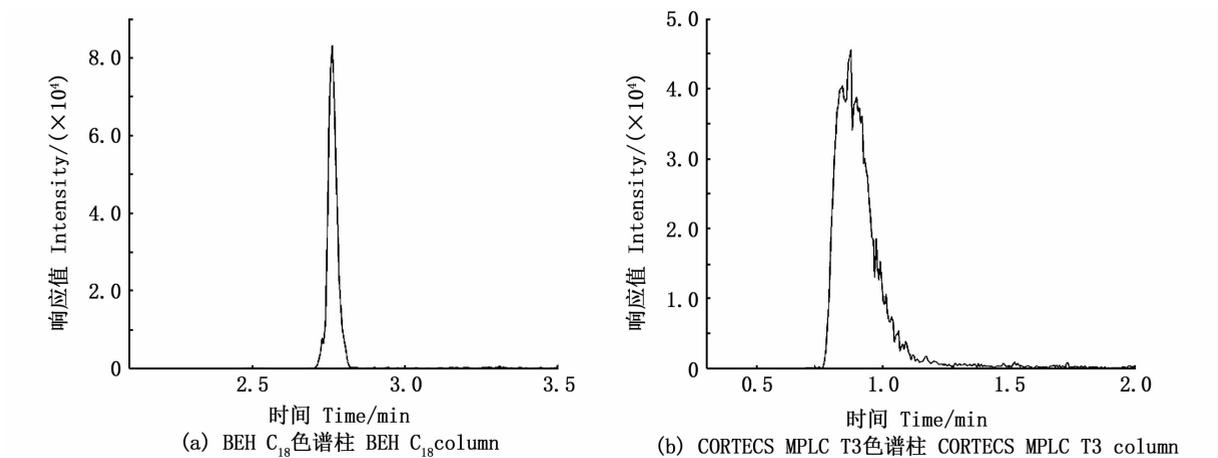
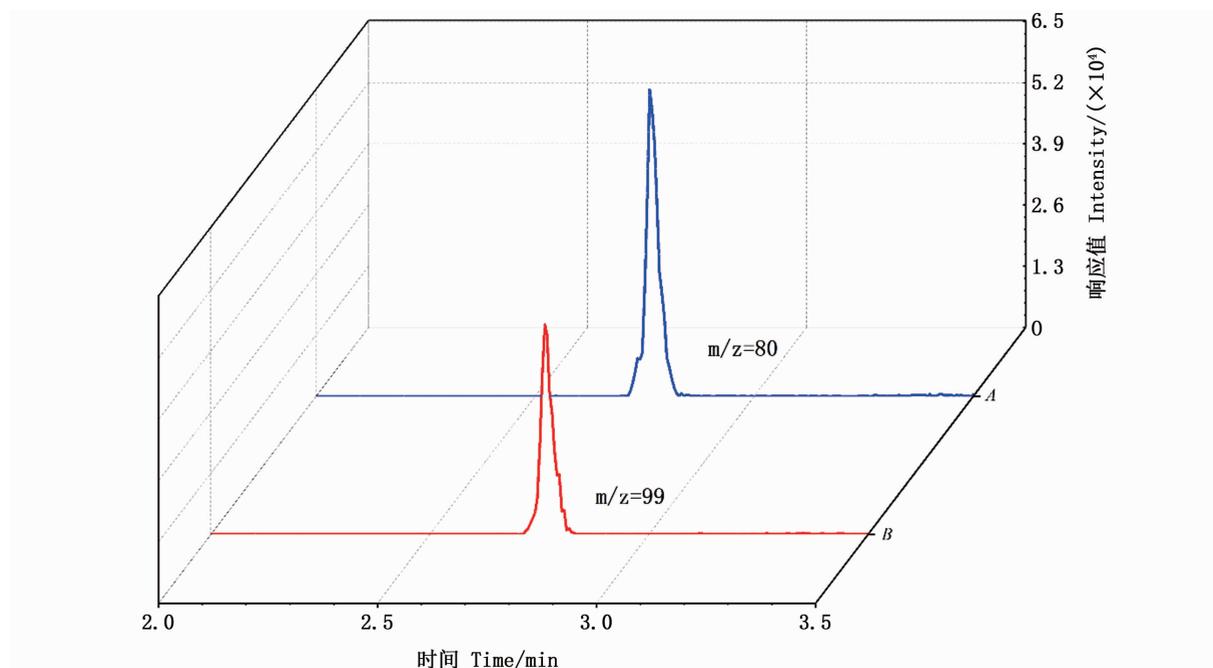


图 2 两种色谱柱在 PFOS 浓度为 10 µg/L 下的色谱峰

Fig.2 Chromatographic peaks of C₁₈ and T3 columns at 10 µg/mL of PFOS standard solution

图3 碎片离子 m/z (80,99) 色谱峰Fig.3 Fragment ion m/z (80,99) chromatographic peak

2.2 前处理优化

2.2.1 过滤膜选择

10 $\mu\text{g/L}$ 的 PFOS 溶液经有机尼龙型、亲水型和 PP 滤膜 3 种滤膜过滤后的检测结果分别为 3.91、3.02 和 9.24 $\mu\text{g/L}$, 即前两种滤膜对 PFOS 有较强的吸附影响, 与董文洪等^[31] 研究发现“尼龙滤膜对 PFOS 有较强的吸附性”一致。因此, 选择 0.22 μm PP 滤膜对水样进行预处理。

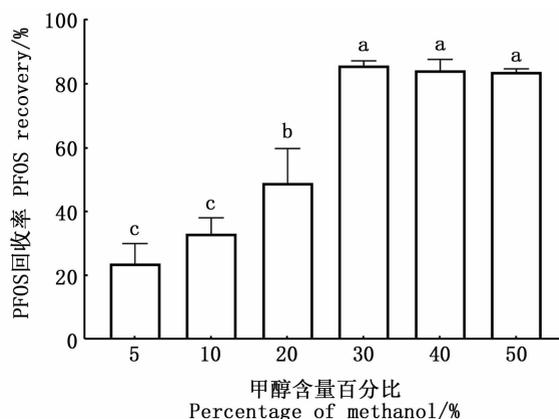
2.2.2 助溶剂

用 5%、10%、20%、30%、40%、50% 的甲醇溶液配制的 PFOS 溶液上机检测, 甲醇含量为 5%~20%, PFOS 回收率逐渐增加, 当甲醇含量为 30% 时, PFOS 回收率最大, 甲醇含量为 30%~50% 时, PFOS 回收率无明显变化(图 4)。为节约溶剂用量, 实验选择用 30% 甲醇溶液做助溶剂。

2.2.3 固相萃取柱

结果表明, HLB 柱、 C_{18} 柱和 SAX 柱的加标回收率分别为 90.6%、83.1% 和 29.8%, HLB 柱和 C_{18} 柱对 PFOS 富集效果较好, 而 SAX 柱富集效果最差。反相萃取 HLB 固相萃取柱, 适用于极性较强的化合物, 并且在 pH 为 1~14 范围内都非常稳定, PFOS 可有效吸附于 HLB 柱上; 对于 SAX 柱而言, PFOS 属于弱酸性化合物, 而 SAX 柱属于强阴离子萃取柱, 在吸附和淋洗过程中, 易导致

目标物损失。最终, 本实验选择 Poly-Sery HLB 柱作为样品 SPE 富集净化柱。



不同字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)。

Different letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

图4 不同百分比甲醇助溶剂中 10 $\mu\text{g/L}$ 的 PFOS 溶液的回收率Fig.4 Recovery rate of 10 $\mu\text{g/L}$ PFOS solution in methanol co-solvent with different percentages

2.2.4 SPE 洗脱体积

用 4 mL 甲醇洗脱吸附于 HLB 柱上的 PFOS 时, PFOS 平均回收率为 71.76%, 而用 3 mL 甲醇洗脱平均回收率仅为 43.3%。推测当洗脱液为 3 mL 时尚不足以将吸附在固相萃取柱上的 PFOS

完全洗脱。因此,实验选择体积为 4 mL 的甲醇溶液为 HLB 柱洗脱液。王懿等^[32]以 ACQMITY MPLC BEH C₁₈ 为色谱分析柱,利用 SPE 前处理技术,选用 HLB (Oasis) 萃取柱对水中 PFOS 富集,用 8 mL 含 0.1% 甲酸的甲醇溶液作为洗脱液,其方法加标回收率为 81.9% ~ 144.7%。本实验也以 ACQMITY MPLC BEH C₁₈ 为分析柱,选用 HLB 萃取柱,当洗脱液为 4 mL 的纯甲醇溶液时,PFOS 加标回收率为 82.1% ~ 104.5%。

2.3 方法学实验结果

2.3.1 线性范围与检出限

配制 PFOS 标准系列溶液 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 μg/L,并加入内标物。结果如表 1 所示,PFOS 标准系列溶液在 0.01 ~ 50 μg/L 范围内线性良好,相关系数为 0.998,符合 GB/T 27417—2017 关于相关系数不低于 0.99 的要求。经计算仪器检出限 (ILOD) 为 7.6 ng/L,方法检出限 (MLOD) 为 0.25 μg/L。

表 1 PFOS 标准曲线回归方程、线性范围与相关系数

Tab.1 PFOS standard curve regression equation, linear range and correlation coefficient

回归方程 Regression equation	线性范围 Linear Range/(μg/mL)	相关系数(r) Correlation Coefficient
$Y = 15.0951 \times X + 1.1515$	0.01 ~ 50	0.998

注:Y 表示目标物与内标离子的峰面积之比;X 为 PFOS 浓度。

Notes: Y represents the ratio of the peak area of the target to the internal standard ion; X is the PFOS concentration.

2.3.2 方法回收率与重复性

用 30% 甲醇溶液分别配制 3 组不同浓度 (0.2、2.0、20 μg/L) 的 PFOS 溶液 200 mL,每组 3 个平行样品,按 1.3 节样品前处理后上机测试。实验数据见表 2,3 组加标回收率为 82.1% ~

104.5%,相对标准偏差 RSD < 5.64%,实验结果符合 GB/T 27417—2017^[33]“当浓度水平范围 < 0.1 μg/mL 时,回收率范围为 60% ~ 120%”的要求。

表 2 PFOS 的方法回收率

Tab.2 Recovery of PFOS

化合物 Compound	加标量 Added/(μg/L)	测得值 Found/(μg/L)	回收率 Recovery/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
PFOS	0.2	0.19 ± 0.02	83.5 ~ 104.5	93.10	5.64
	2.0	1.67 ± 0.04	82.1 ~ 85.7	83.55	2.34
	20	19.61 ± 0.82	93.43 ~ 101.05	98.04	4.17

2.3.3 方法学对比

表 3 列出了本方法和其他文献中报道的特征数据,与前人的研究相比,本文所建立的方法总体上具有运行时间和溶剂消耗更少,回收率稳定,仪器灵敏度较高、检出限相对较低、前处理操作较简便等优点。

2.4 实际样品检测

取上海市郊区某虾类养殖场池塘进水、池塘

排水以及某校园内湖水样,按照 1.3 节的方法进行测定,结果列于表 4,校园湖水、虾类养殖场池塘进出水样中 PFOS 含量均低于检出限。校园湖水加标浓度分别为 0.05、0.1、0.2 μg/L,回收率为 84.75% ~ 112.1%,RSD < 5.62%;虾池养殖水样加标浓度分别为 0.05、0.1、0.4 μg/L,回收率为 81.7% ~ 118.6%,RSD < 7.51%。

表3 水样中PFOS含量测定方法对比
Tab.3 Comparison of PFOS determination methods in water samples

化合物 Compound	前处理技术 Extraction technique	仪器方法 Instrumental method	样品 Samples	运行时间 Run time/ min	线性范围 Linearity of the method/ ($\mu\text{g/L}$)	检出限 LOD		回收率 Recovery/ %	参考文献 Reference
						ILOD/ (ng/L)	MLOD/ ($\mu\text{g/L}$)		
21种PFCs 21 PFCs	漩涡微萃取	HPLC-Orbitrap HRMS	地表水	13.57	0.5~100	10.0	0.15	72.5~117.8	[11]
6种PFCs 6 PFCs	SPME	HPLC-MS/MS	自来水	13.0	0.4~50	80	-	86~103	[29]
23种PFCs 23 PFCs	SPE	LC-MS/MS	水样	10.0	0.1~100	1.0	-	68.5~118	[34]
PFOS	VALLME	LC-MS/MS	地表水	12	0.01~5	1.6	-	90.8~105.1	[35]
14种PFCs 14 PFCs	SPE	LC-ToF-MS	地表水	20.0	0~10	7.5	-	92~134	[36]
2种PFCs 2 PFCs	SPE	LC-MS/MS	河水	10.0	0.5~10	6.0	-	71~102	[25]
4种PFCs 4 PFCs	搅拌吸附	LC-MS/MS	地表水	12.0	0.1~100	27	-	87~108	[30]
PFOS	SPE	HPLC-MS/MS	湖水养殖水	6.0	0.01~50	7.84	0.25	82.1~104.5	本实验

注:“-”表示无数值。

Notes:“-” means no value.

表4 实际样品测定值及加标回收值
Tab.4 Measured values of actual samples and standard recovery values

采样点 Sample point	背景值 Background values/ (ng/L)	加标量 Added/ ($\mu\text{g/L}$)	加标测定值 Found/ ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 Recovery/ %	相对标准偏差 Relative standard deviation/%
校园湖水 Campus lake	-	0.05	0.06 ± 0.02	84.75~112.1	4.27
		0.1	0.12 ± 0.03		3.84
		0.2	0.21 ± 0.012		5.62
池塘养殖进水 Pond inlet	-	0.05	0.043 ± 0.03	81.7~101.1	2.69
		0.1	0.11 ± 0.65		2.74
		0.4	0.33 ± 0.78		1.19
养殖排水 Pond outlet	-	0.05	0.05 ± 0.04	82.6~118.6	7.51
		0.1	0.12 ± 0.39		1.68
		0.4	0.34 ± 0.69		1.15

注:“-”表示未检出。

Notes:“-” means not detected.

3 结论

利用反相萃取柱(HLB)对水样进行前处理,结合高效液相色谱-串联四极杆质谱技术建立了水中全氟辛烷磺酸(PFOS)的测定方法。对PFOS的LC-MS-MS分析条件进行优化:确定BEH C₁₈色谱柱、0.1%甲酸溶液-甲醇流动相、 $m/z = 80$ 定量离子为最优仪器条件。用0.22 μm PP滤膜对水样进行初过滤,同时对比HLB、C₁₈、SAX萃取柱对PFOS回收率的影响,选用HLB柱为SPE柱。所建立的高效液相色谱-串联质谱法可有效去除水样的基质干扰,线性范围宽,仪器灵敏度高、回收率和方法重复性良好。

参考文献:

[1] 宋彦敏,周连宁,郝文龙,等. 全氟化合物的污染现状及

国内外研究进展[J]. 环境工程,2017,35(10):82-86.

SONG Y M,ZHOU L N,HAO W L,et al. Pollution status of perfluorinated compounds and research progress at home and abroad[J]. Environmental Engineering,2017,35(10):82-86.

[2] HUANG J,SUN L,MENNIGEN J A,et al. Developmental toxicity of the novel PFOS alternative OBS in developing zebrafish: An emphasis on cilia disruption [J]. J Hazard Mater,2021. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124491

[3] WANG H,DU H,YANG J,et al. PFOS,PFOA,estrogen homeostasis, and birth size in Chinese infants [J]. Chemosphere,2019,221,349-355.

[4] CAO W,LIU X,LIU X,et al. Perfluoroalkyl substances in umbilical cord serum and gestational and postnatal growth in a Chinese birth cohort[J]. Environment International,2018,116:197-205.

[5] ALVES R N,MAULVAULT A L,BARBOSA V L,et al. Preliminary assessment on the bioaccessibility of contaminants of emerging concern in raw and cooked seafood[J]. Food

- and Chemical Toxicology, 2017, 104: 69-78.
- [6] JEONG Y J, BANG S, KIM J, et al. Comparing levels of perfluorinated compounds in processed marine products [J]. Food and Chemical Toxicology, 2019, 126: 199-210.
- [7] QI X, ZHOU J, WANG M, et al. Perfluorinated compounds in poultry products from the Yangtze River Delta and Pearl River Delta regions in China [J]. Science of The Total Environment, 2019, 689: 1079-1086.
- [8] ZHANG M, LI J, ZHANG C, et al. In-situ synthesis of fluorinated magnetic covalent organic frameworks for fluorinated magnetic solid-phase extraction of ultratrace perfluorinated compounds from milk [J]. Journal of Chromatography A, 2020. DOI: 10. 1016/j. chroma. 2019. 460773.
- [9] KARRMAN A, DOMINGO J L, LLEBARIA X, et al. Biomonitoring perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: concentrations and trends in human liver and milk samples [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17(3): 750-758.
- [10] LI P, OYANG X, ZHAO Y, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in agricultural environment, vegetables, and fruits in regions influenced by a fluorine-chemical industrial park in China [J]. Chemosphere, 2019, 225: 659-667.
- [11] LIANG M, XIAN Y, WANG B, et al. High throughput analysis of 21 perfluorinated compounds in drinking water, tap water, river water and plant effluent from southern China by supramolecular solvents-based microextraction coupled with HPLC-Orbitrap HRMS [J]. Environmental Pollution, 2020. DOI: 10. 1016/j. envpol. 2020. 114389.
- [12] XIE H, WEI Y, LI J, et al. In-situ exfoliation of graphitic carbon nitride with metal-organic framework via a sonication-assisted approach for dispersive solid-phase extraction of perfluorinated compounds in drinking water samples [J]. Journal of Chromatography A, 2020. DOI: 10. 1016/j. chroma. 2020. 461337.
- [13] TSUDA T, INOUE A, IGAWA T, et al. Seasonal changes of PFOS and PFOA concentrations in Lake Biwa water [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 85(6): 593-597.
- [14] WU J, JUNAID M, WANG Z, et al. Spatiotemporal distribution, sources and ecological risks of perfluorinated compounds (PFCs) in the Guanlan River from the rapidly urbanizing areas of Shenzhen, China [J]. Chemosphere, 2020. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2019. 125637.
- [15] 郑宇, 路国慧, 邵鹏威, 等. 青藏高原东部过渡区水环境中全氟化合物的分布特征 [J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1192-1201.
- ZHENG Y L, GUO H, SHAO P W, et al. Distribution characteristics of perfluorinated compounds in the water environment of the eastern transition zone of the Qinghai-Tibet Plateau [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1192-1201.
- [16] 孙建树, 王世亮. 山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛酸羧酸 (PFOA) 和全氟辛酸磺酸 (PFOS) 的污染特征 [J]. 环境化学, 2019, 38(07): 1528-1538.
- SUN J S, WANG S L, Pollution characteristics of perfluorooctane carboxylic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in water bodies and sediments of typical wetlands in Shandong Province [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(07): 1528-1538.
- [17] HE X, LI A, WANG S, et al. Perfluorinated substance assessment in sediments of a large-scale reservoir in Danjiangkou, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190(2): 66.
- [18] CAI M, ZHAO Z, YANG H, et al. Spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from the East to South China Sea [J]. Environmental Pollution, 2012, 161: 162-169.
- [19] SHAFIQUE U, SCHULZE S, SLAWIK C, et al. Gas chromatographic determination of perfluorocarboxylic acids in aqueous samples- A tutorial review [J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 949: 8-22.
- [20] WU M, SUN R, WANG M, et al. Analysis of perfluorinated compounds in human serum from the general population in Shanghai by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) [J]. Chemosphere, 2017, 168: 100-105.
- [21] ZHU P, LING X, LIU W, et al. Simple and fast determination of perfluorinated compounds in Taihu Lake by SPE-UHPLC-MS/MS [J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1031: 61-67.
- [22] 贺思思, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 全氟/多氟化合物分析方法的研究进展 [J]. 色谱, 2020, 38(3): 287-296.
- HE S S, SHI Y L, CAI Y Q, et al. Research progress of analysis methods for perfluorinated/polyfluorinated compounds [J]. Chromatography, 2020, 38(3): 287-296.
- [23] 贺锦灿, 张诗韵, 苏榆媛, 等. 典型全氟有机酸类化合物的样品前处理与分析方法研究进展 [J]. 色谱, 2020, 38(1): 86-94.
- HE J C, ZHANG S Y, SU Y Y, et al. Research progress in sample pretreatment and analysis methods of typical perfluorinated organic acids [J]. Chromatography, 2020, 38(1): 86-94.
- [24] 吴建刚, 龙强, 肖文, 等. 环境水样中全氟磺酸类和全氟羧酸类化合物分析方法研究进展 [J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1851-1859.
- WU J G, LONG Q, XIAO W, et al. Research progress in analytical methods of perfluorosulfonic acid and perfluorocarboxylic acid compounds in environmental water samples [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1851-1859.
- [25] SPELTINI A, MAIOCCHI M, CUCCA L, et al. Solid-phase extraction of PFOA and PFOS from surface waters on functionalized multiwalled carbon nanotubes followed by UPLC-ESI-MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,

- 2014,406(15):3657-3665.
- [26] 杨文龙,郭靖,杜伟,等. 超高效液相色谱-新型串联四极杆质谱法测定环境水体与土壤中的全氟辛酸和全氟辛酸磺酸[J]. 环境化学,2018,37(12):2820-2823.
YANG W L, GUO J, DU W, et al. Determination of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonic Acid in Environmental Water and Soil by Ultra Performance Liquid Chromatography-New Tandem Quadrupole Mass Spectrometry [J]. Environmental Chemistry,2018,37(12):2820-2823.
- [27] 黄东仁,温裕云,陈志华,等. 近岸及河口海水中全氟化化合物的固相萃取富集/超高效液相色谱-串联质谱测定[J]. 分析测试学报,2016,35(3):305-310.
HUANG D R, WEN Y Y, CHEN Z H, et al. Solid-phase extraction enrichment/ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of perfluorinated compounds in coastal and estuary seawater[J]. Journal of Analysis and Testing,2016,35(3):305-310.
- [28] LACINA O, HRADKOVA P, PULKRABOVA J, et al. Simple, high throughput ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry trace analysis of perfluorinated alkylated substances in food of animal origin: milk and fish[J]. Journal of Chromatography A,2011,1218(28):4312-4321.
- [29] CHEN C, LIANG X, WANG J, et al. Development of a polymeric ionic liquid coating for direct-immersion solid-phase microextraction using polyhedral oligomeric silsesquioxane as cross-linker [J]. J Chromatogr A,2014,1348:80-86.
- [30] APARICIO I, MARTIN J, SANTOS J L, et al. Stir bar sorptive extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of polar and non-polar emerging and priority pollutants in environmental waters [J]. J Chromatogr A,2017,1500:43-52.
- [31] 董文洪,杨海,令狐文生. 串联液质联用仪测定水中全氟辛酸和全氟辛酸磺酸的影响因素分析[J]. 化学世界,2017,58(1):1-6.
- DONG W H, YANG H, LINGHU W S. Analysis of Influencing Factors in the Determination of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonic Acid in Water by Tandem Liquid Mass Spectrometry [J]. Chemical World,2017,58(1):1-6.
- [32] 王懿,孔德洋,单正军. 超高效液相色谱串联质谱法对水体中全氟化合物的测定[J]. 安全与环境学报,2011(6):88-92.
WANG Y, KONG D X, CHAN Z J. Determination of Perfluorinated Compounds in Water by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. Journal of Safety and Environment,2011(6):88-92.
- [33] 全国认证认可标准化技术委员会实验室认可分技术委员会. GB/T 27417—2017 合格评定化学分析方法确认和验证指南[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
National Certification and Accreditation Standardization Technical Committee Laboratory Accreditation Subcommittee. GB/T 27417 - 2017 Conformity assessment-Guidance on validation and verification of chemical analytical methods [S]. Beijing: China Standard Press. 2017.
- [34] WANG X F, WANG Q, LI Z G, et al. Determination of 23 perfluorinated alkylated substances in water and suspended particles by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A,2018,53(14):1277-1283.
- [35] PAPAPOPOULOU A, ROMAN I P, CANALS A, et al. Fast screening of perfluorooctane sulfonate in water using vortex-assisted liquid-liquid microextraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta,2011,691(1/2):56-61.
- [36] WILLE K, VANDEN B J, NOPPE H, et al. A validated analytical method for the determination of perfluorinated compounds in surface-sea- and sewagewater using liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A,2010,1217(43):6616-6622.

Determination of perfluorooctane sulfonic acid in water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHENG Lili¹, JIANG Min^{1,2}, WU Hao^{2,3}, XU Jia¹, LIU Xiaonan¹, XU Jieyao¹, WU Di¹, WU Siya¹

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Research and Engineering Center on Aquatic Environment Ecosystem, Shanghai 201306, China; 3. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS) method for perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) analysis in water was established. The water sample was pretreated with a 0.22 μm PP filter membrane, and then 200 mL pretreated water was enriched with a Poly-Sery HLB solid phase extraction column. The enriched extraction column was eluted by passing it through 10% aqueous methanol, after which the elution chamber was evacuated and the column was washed again with 4 mL methanol. And then ACQ MITY MPLC BEH C₁₈ chromatographic column was used to separate the eluent in the negative ion multi-reaction monitoring mode detection, fragment ion $m/z = 80$, by internal standard method quantitative analysis, using a 0.1% formic acid aqueous solution-methanol solution as mobile phase. Under preferred conditions, PFOS was linear in the concentration range 0.01 – 50 $\mu\text{g/L}$ with a correlation coefficient $r > 0.99$, and the method limit of detection was 0.25 $\mu\text{g/L}$. The spiked recoveries ranged from 82.1% to 104.5% and the relative standard deviations (RSD) ranged from 2.34% to 5.64% for PFOS at the spiked concentrations of 0.2, 2.0, and 20 $\mu\text{g/L}$, respectively. The PFOS content in the actual water samples was below the detection limit, the lake water spiked recovery rate was between 84.75% – 112.2%, RSD < 5.62%, and the aquaculture water sample spiked recovery rate was between 81.7% – 118.6%, RSD < 7.51%. The established method can accurately detect PFOS in environmental water.

Key words: PFOS; liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry; optimization of pre-processing methods; optimization of instrument testing conditions