

分析与监测

超声萃取-柱上衍生-GC/ECD法检测污泥中的PFOS

张妮¹, 胡煜钗¹, 夏静芬¹, 唐力¹, 杨国靖^{1,2,3}, 袁凯¹, 叶茂烨¹

(1. 浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315100; 2. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 3. 湖南大学 环境生物与控制教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 建立了超声萃取-柱上衍生-气相色谱/电子捕获法测定污泥中全氟辛烷磺酸(PFOS)含量的方法。样品经超声萃取、固相萃取柱净化后与四丁基氢氧化铵反应,使PFOS转化为全氟辛烷磺酸的铵盐。铵盐在进样口经高温热分解生成全氟辛烷磺酸丁酯,通过TR-5毛细管色谱柱分离后以电子捕获检测器检测。污泥样品以甲醇为萃取剂时的萃取效率高于乙腈以及甲醇+乙腈(1:1)混合液;WAX净化柱的回收率优于HLB柱。PFOS的最佳衍生反应条件为以甲苯为溶剂,在2 mL的衍生反应体积中,500 $\mu\text{g/mL}$ 四丁基氢氧化铵的加入量为75 μL ,反应温度为50 $^{\circ}\text{C}$,衍生产物峰面积在4~48 h内基本一致。衍生方法的检出限为0.060 $\mu\text{g/g}$,定量限为0.201 $\mu\text{g/g}$,实际污泥样品的加标回收率在87.8%~111.0%之间,RSD为3.6%~9.3%。本方法稳定、可靠、成本低,能够满足污泥样品中PFOS的检测要求。

关键词: 全氟辛烷磺酸; 超声萃取; 柱上衍生; 气相色谱/电子捕获法; 污泥

中图分类号: TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)10-0110-06

Determination of PFOS in Sludge by Ultrasonic Extraction Combined with In-port Derivatization - GC/ECD Method

ZHANG Ni¹, HU Yu-chai¹, XIA Jing-fen¹, TANG Li¹, YANG Guo-jing^{1,2,3},
YUAN Kai¹, YE Mao-ye¹

(1. College of Biological & Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China;
2. College of Environmental Science & Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 3.
Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control <Hunan University>, Ministry of
Education, Changsha 410082, China)

Abstract: A method for the determination of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in sludge by ultrasonic extraction combined with in-port derivatization-gas chromatography/electron capture detector (GC/ECD) was established. After extracted with methanol in ultrasonic extractor, the sample was purified by WAX solid-phase extraction column and reacted with tetrabutylammonium hydroxide (TBAH). PFOS in

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51408551); 浙江省基础公益研究计划项目(LY18E080001、2015C33012、2017C33023、2016C33037); 宁波市科技计划项目(2017C50026、2015A610253); 浙江省高校访问工程师项目(FG2017001); 浙江省大学生科技创新项目(2017R420005); 浙江省重中之重学科课题资助项目(CX2017015)

通信作者: 杨国靖 E-mail: guojing_yang@163.com

the sample was then converted to ammonium salts. In the following step, the ammonium salts were thermally decomposed to butyl-PFOS in the GC injector, which was determined by ECD after separation through TR-5 capillary-column chromatography. The extraction efficiency was higher in methanol than in acetonitrile or the mixed solution of methanol and acetonitrile (1 : 1). Recovery rate of WAX column was superior than that of HLB column. The optimal derivatization parameters were obtained as following: toluene was taken as the derivative solvent, the dosage of 500 $\mu\text{g/mL}$ TBAH was 75 μL , and the reaction temperature was 50 $^{\circ}\text{C}$. The peak area of the derivative product was almost the same within 4 - 48 h under the selected conditions. The limit of detection (LOD) was 0.060 $\mu\text{g/g}$, and the limit of quantitation (LOQ) was 0.201 $\mu\text{g/g}$. The recovery rates of sludge samples were 87.8% - 111.0%, and RSD were 3.6% - 9.3%. With the advantages of stability, reliability and low cost, this method was proven to be suitable for determination of PFOS in sludge.

Key words: perfluorooctane sulfonate (PFOS); ultrasonic extraction; in-port derivatization; gas chromatography/electron capture detector; sludge

全氟化合物 (Perfluorochemicals, PFCs) 是一类具有广泛用途的含氟有机化合物,因其结构中含有大量高键能的 C—F 键使得它能在环境中长期稳定存在。全氟辛酸磺酸 (Perfluorooctane sulfonate, PFOS) 是最常见的 PFCs,广泛应用于纺织品、皮革、纸制品、地毯等领域,同时 PFOS 也是 PFCs 在环境中的最终代谢产物^[1]。由于 PFOS 具有环境持久性、生物累积性以及生殖毒性、发育毒性、免疫毒性、内分泌干扰等多种生物毒性效应^[2],所以,2009 年 PFOS 被正式列为新型持久性有机污染物。迄今,PFOS 在水体、大气、土壤、沉积物等环境中不断检出^[3-5],PFOS 污染已成为全球性的环境问题。相对水体和大气,污泥、土壤和沉积物等固相介质是 PFOS 更为重要的储存场所,尤其是污水处理厂的剩余污泥。研究表明 PFOS 泥水分配系数 K_d 高,更易分布于污泥中,经污水处理厂处理后,常以剩余污泥的形式进入环境水体和土壤^[6]。因此,建立灵敏可靠的污泥样品中 PFOS 残留的分析方法尤为重要。

污泥样品成分复杂,基质中干扰物质较多,样品的预处理十分关键。已报道的固相基质中 PFOS 提取方法主要为萃取法,包括超声萃取、固相萃取、加速溶剂萃取等^[7,8],这些方法均具有萃取效率较高、速度快、操作简单等特点,但现有方法中关于萃取溶剂以及固相萃取柱对萃取结果的影响研究并不多见。目前 PFOS 的测定方法主要为液相色谱-质谱联用法 (HPLC - MS、HPLC - MS/MS 或 HPLC - ESI/MS/MS 等),该法灵敏度高,检测限低,但由于液相系统中潜在的污染问题,使此方法难以获取理

想的空白分析结果,且检测成本高^[9]。气相色谱法 (GC) 具有分析速度快、灵敏、准确、检测成本低等优点,但由于 PFOS 带有磺酸基极性基团,沸点高、难挥发,必须衍生化后再用 GC 分析^[10],因此国内外用气相色谱法分析污泥中 PFOS 的研究报道较少。

笔者采用超声萃取法提取污水厂剩余污泥中的 PFOS,经固相萃取净化,柱上衍生后采用气相色谱/电子捕获法 (GC/ECD) 进行检测,优化 PFOS 的衍生反应条件和样品萃取条件,建立了一种固相萃取-柱上衍生-气相色谱/电子捕获检测剩余污泥中 PFOS 的分析方法。本方法检测限低,准确度高,成本低,也适用于其他污泥样品中 PFOS 残留分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Trace 1300 气相色谱仪,配电子捕获器 (ECD) 检测器和 TR - 5 (7 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm) 毛细管色谱柱 (美国 Thermo Fisher Scientific 科技公司); 12 管防交叉固相萃取装置 (美国 SUPELCO); HLB 小柱 (200 mg, 6 mL, 美国 Waters 公司); WAX 小柱 (200 mg, 6 mL, 美国 Waters 公司); Milli - Q 型纯水器 (美国 Millipore 公司); KL512J 水浴恒温氮吹装置 (北京康林科技有限责任公司); SK8200H 超声仪 (上海科导超声仪器有限公司); AL104 电子天平 (梅特勒 - 托利多仪器上海有限公司)。实验所用的玻璃容器在使用前均用甲醇洗净后烘干以除去有机杂质。

全氟辛酸磺酸 (纯度为 98%, 德国 Dr. Ehrenstorfer)、四丁基氢氧化铵 (Tetrabutylammonium hy-

dioxide, TBAH, 质量分数为 40% 的甲醇溶液, 英国 Alfa Aesar A Johnson Matthey)、甲醇、乙腈、丙酮、正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲苯均为色谱纯, 试验用水为超纯水。

1.2 实验部分

1.2.1 样品的预处理

剩余污泥取自宁波某污水处理厂, 冷冻干燥, 研磨并过 60 目筛。称取 1.0 g (精确至 0.1 mg) 样品过筛后置于 15 mL 聚丙烯离心管中, 依次加入 7.5、7.5、5.0 mL 萃取剂涡旋 1 min 后, 于 60 °C 水浴下超声萃取三次, 每次 15 min。超声完毕后, 将样品管在 5 000 r/min 的转速下离心 15 min, 取上清液。合并萃取液, 氮吹至 1 mL 左右, 加超纯水定容至 50 mL。

溶液以 2 mL/min 的速度经过已活化的萃取柱 [HLB 柱用 5 mL 甲醇和 5 mL 水清洗活化; WAX 柱用 4 mL 0.5% (体积分数) 氨的甲醇溶液、4 mL 甲醇和 4 mL 水活化]。样品过柱后, 依次用 5 mL 20% 甲醇水溶液、5 mL 超纯水淋洗固相萃取柱, 淋洗完持续抽真空 10 min 以除去水分; 然后用 10.0 mL 甲醇进行洗脱。洗脱液氮吹干后, 加入 1 mL 衍生溶剂定容。

1.2.2 衍生化方法

准确移取一定量的 PFOS 标准溶液或处理好的样品溶液, 加入 TBAH 后于聚丙烯离心管中定容至 2 mL, 充分混合后置于水浴中衍生反应一定的时间。反应结束后冷却至室温, 衍生产物经 0.45 μm 微孔有机滤膜过滤后进气相色谱仪测定。

1.2.3 色谱条件

进样口温度: 300 °C; 升温程序: 60 °C 保持 2 min, 以 5 °C/min 升温至 100 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升温至 200 °C, 保持 10 min, 总时间为 32 min。载气: 高纯氮 (纯度 ≥ 99.99%); 流速为 1.5 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量为 1 μL; 检测器温度为 300 °C。

2 结果讨论

2.1 衍生化条件的优化

PFOS 带有极性基团, 沸点高、难挥发, 无法用气相色谱法直接测定, 必须经过衍生化步骤转化为具有挥发性的衍生物。本研究以四丁基氢氧化铵为衍生剂, 在水浴加热下将 PFOS 生成全氟辛烷磺酸的铵盐, 再在进样口进行高温分解反应, 生成弱极性的全氟辛烷磺酸丁酯后进气相色谱分离。由于 PFOS

碳链含有较多的氟原子, 电子捕获检测器 (ECD) 对其有很高响应, 故采用 GC/ECD 法测定衍生产物。在 PFOS 衍生化反应过程中, TBAH 用量、反应温度、反应时间、衍生溶剂等均影响衍生产物的生成。

2.1.1 TBAH 用量

取 25 μL 的 200 μg/mL 的 PFOS 标准溶液, 分别加入 10、20、30、50、75、100、125、150 μL 500 μg/mL 的 TBAH, 用甲苯定容至 2 mL, 涡旋混匀后于 50 °C 水浴反应 4 h, 进气相色谱检测, 结果如图 1 所示。

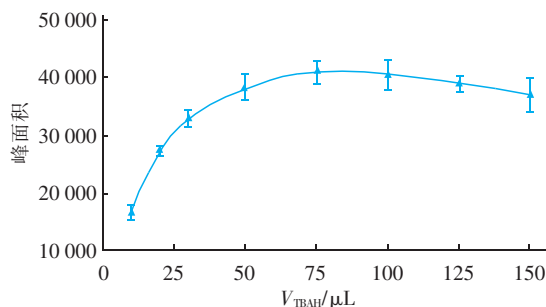


图 1 TBAH 用量对衍生产物峰面积的影响

Fig. 1 Effect of TBAH dosage on derivatization results

图 1 中, PFOS 衍生产物的峰面积先随 TBAH 加入量的增加而增大。这是因为在生成磺酸铵盐的反应中, 增加 TBAH 的用量可以使 PFOS 与 TBAH 充分接触, 有利于反应正向进行, 使 PFOS 转化率增大。本研究中当 TBAH 用量大于 75 μL 后, 衍生物的峰面积不再随 TBAH 的用量增加而增大, 反而稍有降低, 这可能是由于反应体系的碱性过大所致。因此后续试验选用的衍生剂 TBAH 用量为 75 μL。

2.1.2 温度

在 20 ~ 70 °C 范围内, 改变衍生化反应温度, 研究温度对衍生效果的影响, 结果见图 2。

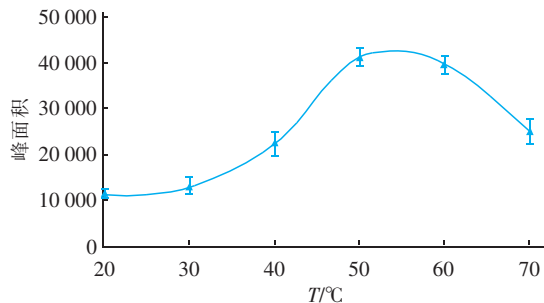


图 2 反应温度对衍生产物峰面积的影响

Fig. 2 Effect of temperature on derivatization results

可见, 从 20 ~ 50 °C, 随着反应温度的升高, PFOS 衍生产物的峰面积增加; 当温度升至 50 °C 以后, 色谱峰面积呈下降趋势, 分析认为这可能是由于

温度过高导致铵盐分解或产生副产物所致。故本试验选择 50 ℃ 作为衍生化反应温度。

2.1.3 反应时间

在 50 ℃ 下,研究反应时间对衍生效果的影响,结果见图 3。可见,在 240 min 之前,衍生产物峰面积随时间显著增加;而在 240 min 后衍生化反应趋于完全,色谱峰的峰面积无显著变化。此反应时间与文献^[11]所报道的不尽相同,分析认为这可能与选择的反应溶剂有关。综合考虑试验的平行性和重现性,选择最佳衍生化时间为 240 min。

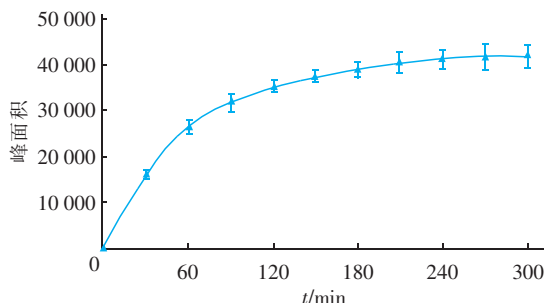


图3 反应时间对衍生产物峰面积的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on derivatization results

此外,按照上述优化的条件衍生后,在室温下考察衍生产物的稳定性,测定时间间隔为 4、8、12、24、48 和 72 h。结果表明,在 4 ~ 48 h 范围内,衍生产物峰面积的差距很小;而 72 h 的衍生物的峰面积约减少 10%。为保证检测的准确性,衍生结束后应在 48 h 内完成测定。

2.1.4 溶剂

试验考察了 7 种不同极性衍生反应溶剂对 PFOS 衍生效果的影响,结果见图 4。可见,反应溶剂对 PFOS 衍生效果影响显著,其中正己烷的衍生化效率最低,乙腈、甲醇、丙酮效率稍高,但低于四氢呋喃和乙酸乙酯,以甲苯作为溶剂时 PFOS 衍生产物峰面积最大。因此,实验以甲苯为衍生反应溶剂。

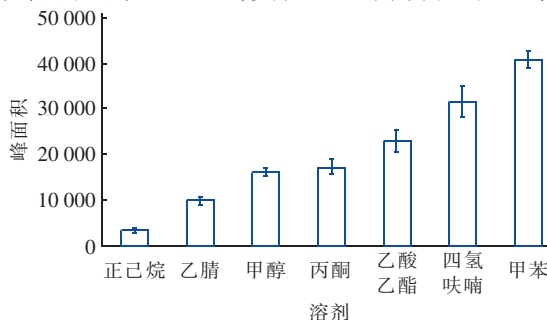


图4 反应溶剂对衍生产物峰面积的影响

Fig. 4 Effect of solvents on derivatization results

2.2 样品预处理条件的优化

2.2.1 萃取剂的选择

PFOS 极性较强,根据相似相溶原理,本研究选择极性较强的甲醇、乙腈以及甲醇 + 乙腈(1 : 1)混合溶液作为污泥中残留 PFOS 的萃取剂。经 60 ℃ 超声萃取后测定,计算回收率,结果见图 5。实验结果表明,甲醇作为萃取剂时的回收率明显优于其他两种溶剂,故本实验选择 100% 的甲醇作为萃取剂,并对不同的固相萃取柱进行考察。

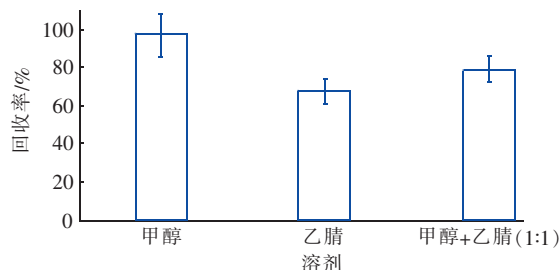


图5 超声萃取溶剂比较

Fig. 5 Effect of solvents on extraction efficiency

2.2.2 固相萃取柱的选择

剩余污泥样品基质复杂,且浓度很高,直接分析容易影响定量的准确性,且降低色谱柱的使用寿命。为消除污泥本底物质带来的基质影响,本研究比较了反相萃取 HLB 柱以及离子交换 WAX 柱 2 种常见的固相萃取小柱对样品净化效果的影响。色谱分析结果表明,经 WAX 柱净化后基质成分明显减少,且回收率较高,总体效果较好;HLB 固相萃取柱虽然也可以有效降低杂质信号,但回收率偏低。这是因为 WAX 固相柱的填料为以聚合物基质的弱阴离子交换吸附剂,具有弱阴离子交换和非极性疏水双重作用,且含弱碱性的氨基功能基团,与 PFOS 的吸附性适当,容易被甲醇洗脱;HLB 小柱回收率低,可能与填料对 PFOS 有一定的吸附性有关。

2.3 线性关系、检出限和定量限

取适量 PFOS 标准溶液,配制浓度梯度为 0.25、0.50、1.0、2.5、5.0、10、20 μg/mL 的标准系列溶液,用 GC/ECD 法对衍生产物进行测定,色谱流出曲线显示 PFOS 衍生物的分离情况良好,保留时间为 12.76 min。以 PFOS 色谱峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标进行线性回归分析,得线性回归方程 $y = 14\,460x - 780.89$, $R^2 = 0.9981$ 。将浓度为 0.212 μg/g 的污泥样品,经萃取、净化、浓缩及衍生化后进行测定,平行 7 次,以 3 倍标准偏差和 10 倍标准偏

差计算方法的检出限和定量限^[12],结果显示本方法的检出限为 0.060 $\mu\text{g/g}$,定量限为 0.201 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4 样品分析及回收率试验

将本方法应用于 5 个取自不同污水处理厂的剩余污泥样品中 PFOS 含量的测定,每个样品平行测定 7 次,结果见表 1。表 1 数据显示实际样品中 PFOS 含量在 0.212 ~ 0.621 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均含量为 0.456 $\mu\text{g/g}$,本研究剩余污泥中 PFOS 的含量与文献报道^[6]相似。在此基础上,对样品进行了加标回收试验,PFOS 的平均加标回收率为 87.8% ~ 111.0%,RSD 为 3.6% ~ 9.3%。

表 1 实际污泥样品中 PFOS 的浓度及回收率试验结果

Tab.1 PFOS concentrations in sludge samples and recovery test results

样品序号	样品测定值		加标样品			
	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测定总量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	回收率/ %
1	0.212	9.5	0.500	0.651	9.3	87.8
2	0.392	5.0	0.500	0.932	6.2	108.0
3	0.479	5.9	0.500	0.948	4.7	93.8
4	0.577	3.1	0.500	1.132	6.7	111.0
5	0.621	3.8	0.500	1.079	3.6	91.6

3 结论

以 TBAH 为衍生剂,将 PFOS 进行柱上衍生,并通过 GC/ECD 法对衍生产物进行测定。最佳衍生反应条件为以甲苯为溶剂,在 2 mL 的衍生反应体积中,500 $\mu\text{g/mL}$ TBAH 的加入量为 75 μL ,反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,衍生产物峰面积在 4 ~ 48 h 内基本一致。污泥样品选用甲醇为萃取剂,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声萃取后,采用 WAX 柱净化。PFOS 的检出限为 0.060 $\mu\text{g/g}$,定量限为 0.201 $\mu\text{g/g}$,加标回收率为 87.8% ~ 111.0%,RSD 为 3.6% ~ 9.3%。该方法简便、快速,具有较高的准确度和精密度,适用于污泥中 PFOS 含量的测定。

参考文献:

- [1] Park S, Lee L, Medina V F, *et al.* Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6 : 2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 376 – 383.
- [2] Salgado F R, López-Doval S, Pereiro N, *et al.* Perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure could modify the

dopaminergic system in several limbic brain regions[J]. *Toxicol Lett*, 2015, 240(1): 226 – 235.

- [3] 魏立娥,邵秘华,张晶,等. 双台子河口水体全氟化合物的污染水平分析[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5): 1723 – 1729.
Wei Lie, Shao Mihua, Zhang Jing, *et al.* The pollution analysis of perfluorinated compounds in water of the Shuangtaizi estuary[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(5): 1723 – 1729 (in Chinese).
- [4] Haug L S, Huber S, Schlabach M, *et al.* Investigation on per- and polyfluorinated compounds in paired samples of house dust and indoor air from norwegian homes[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(19): 7991 – 7998.
- [5] Wang P, Wang T Y, Giesy J P, *et al.* Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(6): 751 – 757.
- [6] Sun H, Gerecke A C, Giger W, *et al.* Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(2): 654 – 662.
- [7] Llorca M, Farre M, Pico Y, *et al.* Analysis of perfluorinated compounds in sewage sludge by pressurized solvent extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(30): 4840 – 4846.
- [8] 潘媛媛,史亚利,蔡亚岐. 土壤、底泥和活性污泥中全氟化合物的高效液相色谱-串联质谱分析方法[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 519 – 523.
Pan Yuanyuan, Shi Yali, Cai Yaqi. Determination of perfluorinated compounds in soil, sediment and sludge using HPLC-MS/MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3): 519 – 523 (in Chinese).
- [9] 夏静芬,袁凯,杨国靖,等. 柱上衍生-气相色谱-电子捕获法同时检测水体中的 9 种全氟羧酸[J]. *分析化学*, 2017, 45(2): 268 – 274.
Xia Jingfen, Yuan Kai, Yang Guojing, *et al.* Simultaneous determination of nine perfluorinated carboxylic acids in water by gas chromatography with electron capture detector[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(2): 268 – 274 (in Chinese).
- [10] 林苗,杨勇,刘怡,等. 柱上衍生-气相色谱-质谱法测定纺织织物中的痕量全氟辛基磺酸[J]. *分析化学*, 2013, 41(6): 888 – 892.
Lin Miao, Yang Yong, Liu Yi, *et al.* Trace analysis of perfluorooctane sulfonic acids in textile fabrics by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(6): 888 – 892 (in Chinese).

(下转第 118 页)